

**Ionen-Molekül-Reaktionen in Gasphase von via REMPI  
zustandselektierten Ionen in den Reaktionssystemen  $\text{H}/\text{DCl}^+ + \text{HCl}$   
und  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  zur Untersuchung des Einflusses von Translations-  
und Rotationsenergie**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Till Uhlemann

aus

Dresden

Marburg, 2015

Erstgutachter:	Prof. Dr. K.-M. Weitzel
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Stephan Schlemmer
Abgabedatum:	17.08.2015
Tag der mündlichen Prüfung:	18.09.2015
Hochschulkennziffer:	1180

# Wissenschaftlicher Werdegang

Till Uhlemann  
aus Dresden

## Ausbildung

- 10/2004 - 07/2010 Studium der Chemie (Diplom)  
Philipps-Universität Marburg
- 10/2009 - 07/2010 Diplomarbeit  
AG Prof. Dr. G. Frenking, Philipps-Universität Marburg,  
Thema: Theoretische Untersuchungen an homoleptischen Gruppe 13-Diylkomplexen  $M(EX)_6$  mit  $M = (Cr, Mo, W)$ ,  $E = (B, Al, Ga, In, Tl)$  und  $X = (H, F, Cl, Br, I, Me)$
- 10/2010 - 09/2015 Promotion  
AG Prof. Dr. K.-M. Weitzel, Philipps-Universität Marburg,  
Thema: Ionen-Molekül-Reaktionen in Gasphase von via REMPI zustandselektierten Ionen in den Reaktionssystemen  $H/DCl^+ + HCl$  und  $HCl^+ + H_2$  zur Untersuchung des Einflusses von Translations- und Rotationsenergie

## Veröffentlichungen

T. Uhlemann, J. Wallauer, K.-M. Weitzel: Self-reactions in the  $\text{HCl}^+$  ( $\text{DCl}^+$ ) +  $\text{HCl}$  system: a state-selective investigation of the role of rotation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (25), 16454 - 16461

## Poster

T. Uhlemann, L. Paetow, J. Wallauer, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the proton-transfer reaction  $\text{HCl}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{Cl}$ , Bunsentagung 2012 in Leipzig

T. Uhlemann, J. Wallauer, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the reaction  $\text{DCl}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{HDCl}^+ + \text{Cl}$  or  $\text{DCl} + \text{HCl}^+$ , Bunsentagung 2013 in Karlsruhe

T. Uhlemann, J. Wallauer, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the reaction  $\text{DCl}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{HDCl}^+ + \text{Cl}$  or  $\text{DCl} + \text{HCl}^+$ , SAPS 2014 in Obergurgl, Österreich

T. Uhlemann, J. Wallauer, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the reaction  $\text{DCl}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{HDCl}^+ + \text{Cl}$  or  $\text{DCl} + \text{HCl}^+$ , GRC 2015 in Galveston, USA

T. Uhlemann, S. Schmidt, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the reaction  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$ , GRC 2015 in Galveston, USA

T. Uhlemann, S. Schmidt, K.-M. Weitzel: Rotational dependence of the reaction  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$ , Bunsentagung 2015 in Bochum

## Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Weitzel für die Themenstellung und vor allem die Betreuung während der Doktorarbeit bedanken. Darüber hinaus bin ich dankbar für die Diskussionen im Laufe der Jahre, wie auch die nötigen Freiheiten während der Durchführung der Arbeit.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Schlemmer für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich mich bei Lisa Paetow und Franziska Unger für die schöne Zeit und viele Hilfe und das Teilen von wertvollen Erfahrungen bedanken. Es war eine tolle Zeit mit euch ein Büro und Labor zu teilen.

Dann danke ich Nicola Reusch für die vielen hilfreichen Diskussionen und auch aufmunternden Gespräche während der Zitronen- oder Apfelpausen.

Ich danke auch allen Mitgliedern der AG Weitzel während meiner Promotionszeit für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Elek Waschk, Andreas Schlemmer und Stephan Schuld.

Als nächstes möchte ich mich bei all den Studenten bedanken, welche im Rahmen von Bachelorarbeiten, Forschungspraktika und Masterarbeiten an dem Projekt mitgearbeitet haben. Das sind Sina Baier, Nicola Reusch, Jens Wallauer, Julia Rybka, Benjamin Klee, Falk Niefind, Niels Lichtenberger, Sven Hiestermann, Tamara Felber und Sebastian Schmidt.

Ein großer Dank gebührt auch den Werkstätten für ihre schnelle und präzise Arbeit, ohne welche das Experiment so nicht durchführbar gewesen wäre. Ich danke der Feinmechanik unter der Leitung von Herrn Bepperling und der Elektronikwerkstatt geführt von Herr Kröschel.

Darüber hinaus möchte ich noch Herrn Prof. Dr. Frenking für das vermittelte Wissen auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie im Rahmen meiner Diplomarbeit danken. Daran schließt sich der Dank an Herrn Reuter an, der bei Fragen in computertechnischen Problemen stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Dann möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während der letzten Jahre danken. Besonders Julia, welche im Endspurt der Arbeit für mich da war.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>15</b>
2.1	LASER . . . . .	15
2.2	REMPI . . . . .	18
2.2.1	REMPI . . . . .	18
2.2.2	Atomaufbau . . . . .	20
2.2.3	Termsymbole . . . . .	22
2.2.4	Übergänge . . . . .	25
2.3	Massenschwerpunktskoordinatensystem . . . . .	27
2.4	Theorien für Reaktionsgeschwindigkeiten/Wirkungsquerschnitte . . . . .	31
2.4.1	Allgemeine Theorien für Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	31
2.4.2	Langevin-Theorie . . . . .	32
2.4.3	Average Dipole Orientation-(ADO)-Theorie . . . . .	34
2.4.4	Weitere Theorien zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten . . . . .	38
2.5	Elektrische Multipole . . . . .	38
2.5.1	Wechselwirkung eines $rf$ -Feldes mit Ionen . . . . .	40
2.5.2	Multipole als Ionenführungssystem . . . . .	43
2.5.3	Multipole als Masse-zu-Ladungsfilter . . . . .	45
2.5.4	Multipole als Ionenfallen . . . . .	46
2.6	Thermionische Emitter . . . . .	47
2.7	Hartree Fock . . . . .	48
2.8	Basissätze . . . . .	53
2.9	Post-Hartree Fock-Methoden . . . . .	55
2.9.1	Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	55
2.9.2	Coupled Cluster . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>61</b>
3.1	Lasersystem . . . . .	62
3.1.1	Nd:YAG-Feststofflaser . . . . .	62
3.1.2	Farbstofflaser . . . . .	64
3.2	Apparatur . . . . .	67
3.2.1	Ionisationskammer . . . . .	68
3.2.2	Reaktionskammer . . . . .	70
3.2.3	Detektionskammer . . . . .	73
3.3	Umbau . . . . .	75
3.3.1	MCS-Karte . . . . .	75
3.3.2	Umbau der Ionisationszone . . . . .	77
3.4	Experiment zur Messung der absoluten Transmission von einem Oktopol . . . . .	79
3.5	Verwendete Linseneinstellungen für die Reaktionssysteme . . . . .	81
3.5.1	Genetischer Algorithmus . . . . .	81
3.5.2	Optimale Linsenspannungen . . . . .	82
3.5.3	Multiplierspannung . . . . .	84
3.6	Messparameter . . . . .	85
3.6.1	Messroutinen . . . . .	85
3.6.2	Kalibrationen . . . . .	88
3.6.3	Rotationszustände . . . . .	91
3.7	Quantenmechanische Methoden - verwendete Hard- und Software . . . . .	93

<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>95</b>
4.1	Transmissionsspektren der Oktopole . . . . .	95
4.1.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	95
4.1.2	Absolute Transmission . . . . .	97
4.2	Bestimmung von $E_{kin}$ mittels retarding-field Analysen . . . . .	102
4.3	$\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ - Reaktionssystem . . . . .	116
4.3.1	Vorüberlegungen . . . . .	116
4.3.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	119
4.3.3	Modellierung der experimentellen Daten . . . . .	135
4.3.4	Quantenmechanische Rechnungen . . . . .	145
4.4	$\text{DCI}^+ + \text{HCl}$ - Reaktionssystem . . . . .	149
4.4.1	Vorüberlegungen . . . . .	149
4.4.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	151
4.4.3	Modellierung der experimentellen Daten . . . . .	171
4.4.4	Quantenmechanische Rechnungen . . . . .	185
4.5	$\text{HCl}^+ + \text{H}_2$ - Reaktionssystem . . . . .	188
4.5.1	Vorüberlegungen . . . . .	188
4.5.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	192
4.5.3	Modellierung der experimentellen Daten . . . . .	207
4.5.4	Quantenmechanische Rechnungen . . . . .	212
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>217</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>223</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>227</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>229</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>237</b>



## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	atomic units = atomare Einheiten
ADO	Average Dipole Orientation
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
CM	center of mass = Schwerpunktskoordinaten
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest occupied molecular orbital = höchstbesetztes Molekülorbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MCS	Multi-Channel-Scalar
MP	Møller-Plesset
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REMPI	Resonanced Enhanced Multi-Photon Ionisation = Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
SCF	Self-Consistent field
ToF	Time-of-Flight = Flugzeit
w.E.	willkürliche Einheiten



# 1 Einleitung

2010 fand der Nachweis von  $H_2Cl^+$  im interstellaren Raum<sup>[1]</sup> statt, das zuvor auf Grund von theoretischen Überlegungen zu Reaktionsmechanismen vorhergesagt worden ist<sup>[2]</sup>. Der Beweis für die Existenz erfolgte unter Nutzung des Herschelteleskopes mittels spektroskopischer Übergänge des  $H_2Cl^+$ .  $H_2Cl^+$  wird im Weltall hauptsächlich durch die Ionen-Molekül-Reaktion von  $HCl^+ + H_2$  in diffusen Gaswolken gebildet. Auch  $HCl^+$  wiederum ist ein Reaktionsprodukt einer Ionen-Molekül-Reaktion von  $Cl^+ + H_2$ .

$H_2Cl^+$  ist in der Lage über eine weitere Ionen-Molekül-Reaktion CO zu protonieren. Diese Reaktion stellt somit auch einen Zugang zu organischen Molekülen im Weltall dar. Anhand dieser Beispiele lässt sich die Bedeutung von Ionen-Molekül-Reaktionen im Universum erahnen<sup>[3,4]</sup>. Durch die Vertiefung des Verständnisses für solche Reaktionen können die Abläufe in der Entwicklung des interstellaren Raumes seit dem Urknall besser verstanden werden.

Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase zeichnen sich sehr häufig durch einen exothermen Reaktionsverlauf - meist ohne Aktivierungsbarriere - aus<sup>[5-7]</sup>. Besonders das Fehlen der Aktivierungsbarriere ist für die Chemie im Weltall von Vorteil, da die Durchschnittstemperatur resultierend aus der kosmischen Hintergrundstrahlung nur 2.7 K beträgt<sup>[8,9]</sup>. Es gibt allerdings regional deutliche Schwankungen. In Interstellaren Gaswolken können Temperaturen von 10 bis 100 Kelvin, aber auch bis zu 10 000 Kelvin auftreten<sup>[10]</sup>. Diese Energie limitiert in erster Näherung die den Teilchen für eine Reaktion zur Verfügung stehende Energie um die Aktivierungsbarrieren (falls vorhanden) zu überwinden.

Eine andere Anwendung, die im Alltag der analytischen Chemie von größerer Bedeutung ist, stellt die chemische Ionisation<sup>[11-13]</sup> von Substanzen durch Ionen-Molekül-Reaktionen dar<sup>[14]</sup>. Dabei werden in aller Regel Kationen erzeugt, die sich im Anschluss entweder an die Substanzen anlagern (Protonierung)<sup>[15]</sup> oder die Ladung übertragen. Ein Vorteil der chemischen Ionisation ist die geringere Fragmentierungs-

---

wahrscheinlichkeit des Substrations. Durch die Wahl eines geeigneten Startions ist die überschüssige Ionisationsenergie gering<sup>[13]</sup>.

Eine technische Anwendung von Ionen-Molekül-Reaktionen ist das Plasmaätzen. In diesem Verfahren werden mittels Thermionischer Emission Ionen erzeugt, welche im Anschluss eine Beschleunigung zum Substrat hin erfahren. An der Oberfläche des Materials kommt es zu Reaktionen und dadurch zur Veränderung selbiger<sup>[16]</sup>. Diese Reaktionen können auch als störende Nebenreaktionen in Vakuumapparaturen auftreten.

In allen Fällen ist es interessant die Kenntnisse über Ionen-Molekül-Reaktionen zu erweitern. In der Vergangenheit gab es schon einige experimentelle und auch theoretische Arbeiten auf dem Gebiet<sup>[14,17-20]</sup>.

Auf der theoretischen Seite stellt der Artikel von Langevin aus dem Jahr 1905 wohl die erste Arbeit zu dem Thema dar<sup>[21]</sup>. Kernpunkt dieser Arbeit ist eine Gleichung für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte von Ionen-Molekül-Reaktionen. In der nachfolgenden Zeit kam es zu zahlreichen Weiterentwicklungen, welche durch neue Experimente und theoretische Möglichkeiten motiviert wurden.

In diesem Zusammenhang ist eine Veröffentlichung von Giomousis und Stevenson aus dem Jahr 1958 zu nennen<sup>[22]</sup>. In ihrem Artikel wird neben der Polarisierbarkeit auch das Dipolmoment der beteiligten Teilchen mit berücksichtigt. Später erfolgte auch die Entwicklung der Locked-Dipol-Theorie in welcher die Orientierung der Teilchen zueinander als fest angenommen wird<sup>[23]</sup>. Su und Bowers hingegen haben in ihren Arbeiten einen Faktor eingeführt, welche die geometrischen Effekte skaliert und die Effektivität dieser vorteilhaften Orientierung limitiert<sup>[24,25]</sup>.

Zusätzlich sind in anderen Berechnungen neben den Ionen-Dipolwechselwirkungen, auch die Dipol-Dipol-, Dipol-induzierten Dipol- und Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt worden. Dadurch können genauere Ergebnisse erhalten werden, aber auf Kosten von zunehmender Komplexität der Rechnungen<sup>[26-29]</sup>.

Mit der Entwicklung der Rechentechnik gewinnen auch zunehmend die Modellierungen von Reaktionen<sup>[30-33]</sup> und auch Molekulardynamikrechnungen an Einfluss<sup>[34-39]</sup>. Durch hochgenaue, aber sehr aufwendige Rechnungen können z.B. auch die Skalierungsfaktoren von Su genauer bestimmt werden um das ADO-Modell zu verbessern<sup>[40]</sup>.

Allerdings gibt es sehr viele Parameter von denen der Wirkungsquerschnitt einer

Reaktion abhängt. Eine umfassende Theorie, welche alle Einflussgrößen (explizit) berücksichtigt ist nicht bekannt.

Einer dieser Faktoren ist der Ausgangszustand des Ions. Viggiano und seine Mitarbeiter haben zahlreiche Experimente unter Nutzung eines variable temperature selected ion flow drift tube-Instrumentes (VT-SIFDT) durchgeführt, bei denen eben jener Ionenzustand veränderbar ist<sup>[41–43]</sup>. Mögliche Einflussgrößen stellen neben der Anzahl der Ladungen pro Ion die Translationsgeschwindigkeit und Rotationsgeschwindigkeit dar. In den Arbeiten von Viggiano fand in Bezug auf die Rotationsanregung die Veränderung am neutralen Stoßpartner der Ionen-Molekül-Reaktion statt.

Schon zuvor gab es Arbeiten von Anderson und Gerlich, die den Einfluss von Schwingungsanregung und Stoßenergie auf die Wirkungsquerschnitte untersucht haben<sup>[44–50]</sup>. Es gibt auch zahlreiche Arbeiten in denen durch gezielte Anregung von Schwingungen oder Rotation Reaktionseffizienzen erhöht werden, um die spektroskopischen Übergänge zu messen<sup>[51–54]</sup>.

Die Arbeitsgruppe um Ng hat bei Studien der Ladungstransferreaktion von  $N_2^+ + Ar$  gezeigt, dass die Reaktion unabhängig von der Rotationsquantenzahl  $N_2^+$  ist<sup>[55]</sup>. Für die Reaktion von  $H_2O^+ + H_2/D_2 \rightarrow H_3O^+/H_2DO^+ + H/D$  hingegen zeigte sich ein Effekt der Rotationsanregung bei kleinen Stoßenergien<sup>[56,57]</sup>. Dieser scheint nicht immer gleich zu sein.

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Weitzel fanden Untersuchungen zur Reaktion von  $HBr^+ + CO_2$  statt<sup>[58,59]</sup>. In den Studien konnte ein deutlicher Einfluss der Rotation des Ions auf die Wirkungsquerschnitte der Protonentransferreaktion zu  $Br + HOCO^+$  nachgewiesen werden. Sowohl für die exotherme, als auch die endotherme Protonenübertragung zeigte sich, dass sich die Wirkungsquerschnitte mit steigender Rotationsanregung verringern. Die Änderung der Energiebilanz erfolgte dabei durch die Anregung des  $HBr^+$  in einen höher liegenden Spin-Bahn-Zustand. Ebenso deuten die Ergebnisse der Untersuchungen auf die Rotationsenergie als dominierenden Effekt hin.

Zeitgleich zeigten die Ergebnisse, dass der Wirkungsquerschnitt auch von der Stoßenergie abhängig ist. Die Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  der endothermen Reaktion stiegen mit zunehmender Stoßenergie an und erreichten ein Plateau. Für die exotherme Reaktion hingegen sanken die Sigmawerte durchgängig bei der Erhöhung der Stoßenergie im center-of-mass-System ( $E_{cm}$ ).

---

Ein umfangreicher Übersichtsartikel zum Thema der Rotationsabhängigkeit von bimolekularen Reaktionen ist von Sathamurthy bereits 1983 veröffentlicht worden<sup>[60]</sup>. Zustandsselektierte Ionen zu verwenden ist eine Möglichkeit die Effekte voneinander entkoppelt und sehr genau zu betrachten. Dadurch können die Messvariablen gezielt eingestellt werden anstatt mittels Temperaturerhöhung/-absenkung mehrere zeitgleich zu verändern<sup>[61–63]</sup>. Zusätzlich ist gerade bei hohen Temperaturen die Besetzung der Rotationszustände über eine große Anzahl selbiger verteilt, so dass stets eine Mittelung des Effektes gemessen werden würde.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die oben beschriebenen Untersuchungen mit einem neuen Reaktionssystem fortgesetzt werden. Zum Beginn erfolgte der Wechsel auf  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$  und die Messung der Rotations- und Stoßenergieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitt des Protonentransfers. Im nächsten Schritt wurde  $\text{HCl}^+$  durch  $\text{DCI}^+$  substituiert, damit auch der Ladungstransfer in dem experimentellen Aufbau messbar wird.

Somit kann auch die Betrachtung der Konkurrenz zwischen beiden Reaktionswegen erfolgen. Allerdings gibt es für die Deuteronenübertragung noch einen zweiten Reaktionspfad - nämlich die Wasserstoffatomabstraktion. Mittels eines weiteren Wechsels des Reaktionssystems zu  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  sind alle drei Reaktionspfade voneinander unterscheidbar geworden.

Neben diesen wissenschaftlichen Fragen war die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus geplant, um Ionen mit kleineren Stoßenergien untersuchen zu können. Eine Umstellung der Signalerfassung sollte eine Vergrößerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bewirken und die Ergebnisse reproduzierbarer machen.

Außerdem gehörte es ebenfalls zum Ziel der Arbeit parallel zu den Experimenten quantenchemische Rechnungen durchzuführen. Diese sollten Erkenntnisse zu der Energetik der Reaktion und dem Reaktionspfade liefern.

## 2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für verschiedene Theorien und Prinzipien erläutert werden, welche in der Arbeit verwendet wurden. Den Beginn stellen die experimentellen Voraussetzungen wie das Prinzip eines Lasers und der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation dar (REMPI). Im Anschluß soll das Massenschwerpunktskoordinatensystem eingeführt werden. Ausgehend von den Translationsenergien erfolgt der Übergang zu den theoretischen Berechnungen von Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Wirkungsquerschnitten. Danach wird die Arbeitsweise von elektrostatischen Multipolen, sowie von thermionischen Emittoren besprochen. Den Abschluss stellen die theoretischen Methoden wie Hartree-Fock (HF), Basissätze und post-HF-Methoden dar.

### 2.1 LASER

LASER ist ein Akronym für Light Amplification through Stimulated Emission of Radiation oder auf deutsch Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung. Um den Laser zu beschreiben, wird erst einmal die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie betrachtet. Dabei kann es zu verschiedenen Prozessen kommen. Darunter befinden sich die Beugung der Strahlung, Reflektion der Photonen, Absorption der Photonen und auch die stimulierte Emission von Strahlung.

Strahlung besitzt auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus<sup>[64]</sup> neben dem Wellencharakter auch Teilcheneigenschaften. Beugung und Reflexion traten unter anderem bei dem bekannten Goldfolienexperiment von Rutherford auf<sup>[65]</sup>. In diesem Experiment wurden Alphastrahlung/-teilchen ( $He^{2+}$ ) auf eine dünne Goldfolie geschossen. Wenn diese Teilchen auf einen Goldatomkern trafen, fand eine Reflektion der Alphateilchen statt. Für den Fall, dass die Flugbahn der  $He^{2+}$ -Kerne dicht an einem Goldatomkern vorbeigeführt hat, kam es zu einer Ablenkung/Beugung der Flugbahn.

Im Falle eines Lasers werden die anderen beiden Wechselwirkungsprozesse der

Strahlung mit Materie genutzt. Zusätzlich tritt spontane Emission auf. Die spontane Emission wurde nicht als Wechselwirkungsprozess mit aufgeführt, da sie ohne ein anregendes Photon stattfindet. Bei der Absorption handelt es sich um die Aufnahme von einem oder mehreren Photonen wodurch ein Elektron, Atom oder Molekül in einen angeregten Zustand übergeht. Der entgegengesetzte Prozess ist die spontane Emission. Diese stellt den Übergang eines Teilchens aus einem angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand unter Aussendung eines oder mehrerer Photonen dar. Die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission ist unter anderem von der Lebensdauer des angeregten Zustandes abhängig<sup>[66]</sup>.

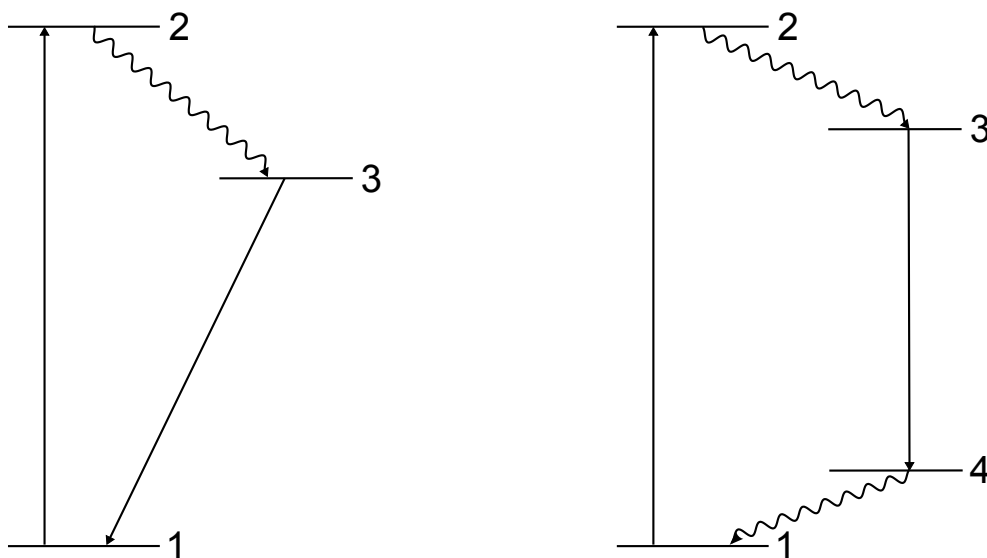
Die stimulierte Emission findet im Gegensatz zur spontanen Emission nicht „zufällig“ statt, sondern wird durch ein Photon geeigneter Wellenlänge induziert, die der Energiedifferenz der beteiligten Zustände entspricht. Dabei haben das anregende und das austretende Photon neben der gleichen Wellenlänge auch die gleiche Phase und die gleiche Richtung - sie sind also kohärent. In einem Laser wird genau diese Eigenschaft ausgenutzt, um mittels stimulierter Emission eine sehr intensive, gerichtete Strahlungsquelle zu realisieren.

Zur Beschreibung der Arbeitsweise eines Lasers wird ein Drei-Niveau-Laser als Beispiel gewählt (siehe Abbildung 2.1). Im ersten Schritt, der Pumpen genannt wird, erfolgt die Anregung vieler Elektronen aus dem elektronischen Grundzustand ( $\hat{=}$  Niveau 1) in ein angeregtes Niveau ( $\hat{=}$  Niveau 2), das Pumpniveau heißt. Die Anregung der Elektronen findet häufig mittels einer Blitzlampe statt. Für den nächsten Schritt haben die Elektronen im Pumpniveau mehrere Möglichkeiten. Eine Variante ist mittels spontaner Emission wieder direkt in den elektronischen Grundzustand zurückzukehren. In diesem Falle hätte das Pumpen des Elektrons zu keinen positiven Effekt für die Arbeitsweise des Lasers geführt. Allerdings ist auch der strahlungslose Übergang in das Niveau 3 möglich. Dieses Niveau wird auch das obere Laserniveau genannt. Dieser Übergang sollte möglichst schnell erfolgen, da er in Konkurrenz zur spontanen Emission, d. h. zum Übergang in den Grundzustand steht. In Lasermaterialien erfolgt eine starke Populierung des oberen Laserzustandes via des angeregten Zustandes.

Der eigentliche Lasingübergang oder Lasing-Prozess findet zwischen dem oberen und dem unteren Laserniveau statt. Im Drei-Niveau-Laser ist das untere Laserniveau gleich dem Grundzustand. Die Voraussetzung für den Prozess stellt die Besetzungsinversion



zwischen den beiden Laserniveaus dar. Der Lasing-Prozess erfolgt durch stimulierte Emission und dadurch wird die Anzahl der Laserphotonen sukzessive erhöht. Das erste stimulierende Photon wird mittels spontaner Emission erzeugt. Wenn es die richtige Ausbreitungsrichtung hat, um sich stabil in dem Resonator des Lasers zu bewegen, wird es zur stimulierten Emission mittels dieses Photons kommen. Da der Prozess der stimulierten Emission deutlich schneller ist, beginnt dieser Prozess zu dominieren und der Effekt verstärkt sich mit jedem weiteren Photon.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der relevanten Energiezustände im Drei-Niveau-Lasersystem (links) und im Vier-Niveau-Lasersystem (rechts).

Im Unterschied zum Drei-Niveau-Laser besitzt der Vier-Niveau-Laser, wie der Name schon suggeriert, ein zusätzliches Niveau ( $\hat{=}$  Niveau 4). Dieses Niveau ist knapp oberhalb des Grundzustandes und stellt das untere Laserniveau dar. In aller Regel besitzt dieses Niveau eine sehr geringe bis gar keine Population an Elektronen und der Übergang eines Elektrons von diesem Niveau in den Grundzustand findet vergleichsweise sehr schnell statt. Durch diese beiden Faktoren ist eine Besetzungsinversion der beiden Laserniveaus im Vergleich zum Drei-Niveau-Laser relativ einfach zu erreichen. Ein weiterer Vorteil des Vier-Niveau-Lasers ist, dass er signifikant einfacher im Dauerstrich/kontinuierlichen Betrieb betrieben werden kann. Auch diese Tatsache beruht auf der Zugänglichkeit der Besetzungsinversion.

## 2.2 REMPI

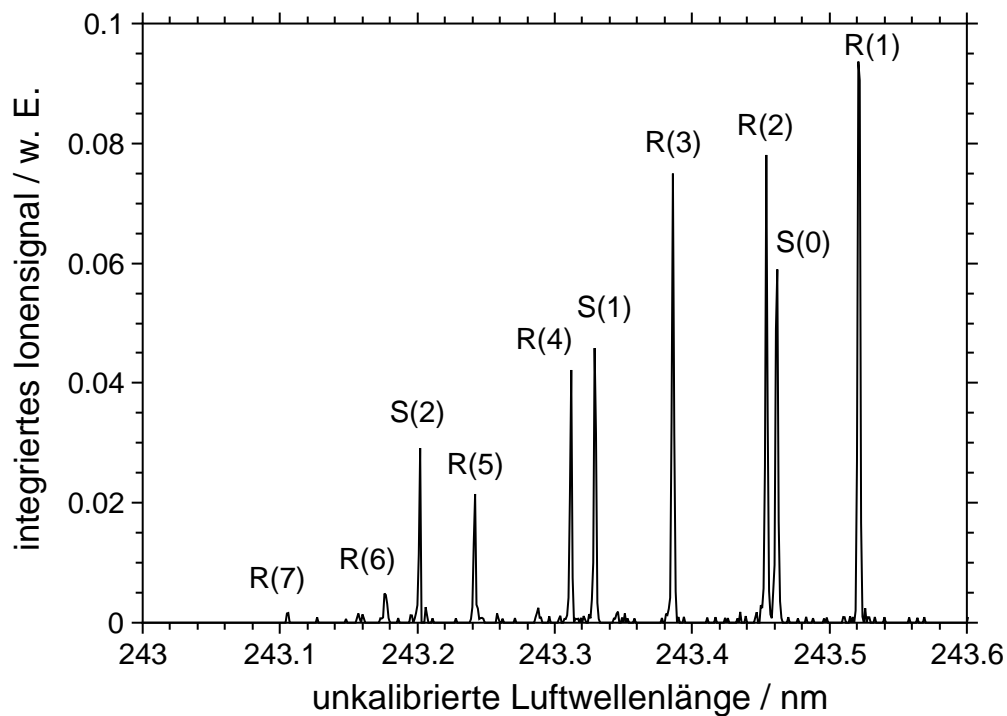
### 2.2.1 REMPI

REMPI, Resonance Enhanced Multi-Photon-Ionization, (deutsch: resonanzverstärkte Multiphotonenionisation) bezeichnet eine Ionisationsmethode, welche mit mehreren Photonen und einem Zwischenzustand durchgeführt wird<sup>[67]</sup>. Dieser Zwischenzustand, welcher sehr häufig ein Rydbergzustand ist, zeichnet sich dadurch aus, dass er eine relativ hohe Lebensdauer besitzt. Rydbergzustände liegen im allgemeinen schon mindestens bei 75% der ersten Ionisationsenergie. Durch Ausnutzung des (langlebigen) Zwischenzustandes kann der Ionisationsprozess in zwei Teilschritte zerlegt werden. Dadurch kann die Ionisation über REMPI auch mit Lasern mit niedriger Photondichte/niedrigerer Photonenenergie erfolgen.

Ein Vorteil besteht sowohl darin, dass eine zustandsselektive Erzeugung der Ionen möglich ist, als auch in der deutlich höheren Ionisationswahrscheinlichkeit bei gleichen Lasereigenschaften. Generell gilt bei den Mehrphotonenprozessen folgender Zusammenhang zwischen der Ionisationswahrscheinlichkeit  $P$  und der Laserintensität  $I$  mit der Anzahl der benötigten Photonen  $k$  (bzw. äquivalente Größen):

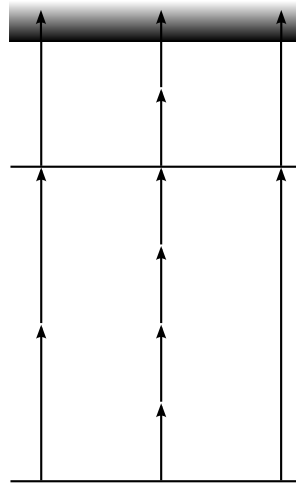
$$P = I^k. \quad (2.1)$$

Der REMPI-Prozess läuft im Allgemeinen wie folgt ab: Zuerst wird das Molekül aus dem Grundzustand mit  $m$  Photonen in den Zwischenzustand angeregt. Dieser Prozess ist wie erwähnt zustandsselektiv, da nur ein spezieller Zwischenzustand erreicht wird - vorausgesetzt der Anregungslaser ist spektral hochauflösend genug. Zusätzlich muss der energetische Abstand zwischen den Niveaus groß genug sein. Die Absorptionslinien eines Moleküls für einen REMPI-Prozess können einem REMPI-Spektrum entnommen werden. In einem solchen Spektrum können die einzelnen Linien in einem bestimmten Abschnitt ganz spezifischen (elektronischen) Übergängen zugeordnet werden. Als Beispiel ist das (2+1)-REMPI-Spektrum von  $HCl$  in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2:** 2+1-REMPI-Spektrum von HCl.

Ausgehend von dem Zwischenzustand wird mit  $n$  weiteren Photonen ionisiert. Dieser Übergang ist nicht zustandsselektiv, da das freie Elektron überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie aufnehmen kann. Die Auswahlregeln für den Ionisationsprozess begrenzen aber auch die möglichen Zustände des Ions, so dass trotz nicht-zustandsselektiver Ionisation das Ion nur eine bestimmte Anzahl von Zuständen einnehmen kann<sup>[68]</sup>. In der Summe wird dieser Vorgang mit  $(m+n)$ -REMPI bezeichnet. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von verschiedenen REMPI-Prozessen ist die Auswahl der Wellenlänge der eingestrahlteten Photonen für die beiden Teilschritte. Ist sie gleich, wird von Einfarben-REMPI gesprochen, während unterschiedliche Wellenlängen in den beiden Schritten zu den Mehrfarbenionisationen führen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des REMPI-Prozesses. Dabei ist links ein (2+1)-, in der Mitte ein (4+2)- und rechts ein (1+1)-REMPI zu sehen. Die ersten beiden Ionisationen werden nur mit Photonen der gleichen Wellenlänge durchgeführt, also sind es Einfarben-REMPI, während der dritte gezeigte Vorgang mit Photonen von zwei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt wird und ein Mehrfarbenprozess ist.

Ein Thema, welches direkt mit dem REMPI-Prozess verknüpft ist, ist das der Auswahlregeln für die Übergänge. Sie sind essentiell wichtig für die Erzeugung der Ionen in wohl definierten Quantenzuständen. Als wichtige Grundlagen soll auf die Erhaltungssätze für Energie und Drehimpuls hingewiesen werden.

Während die Energie des eingestrahlt Lichtes durch die Variation der Wellenlänge verändert werden kann, so besitzt jedes Photon stets eine Spinquantenzahl von  $s = 1$  und jedes Elektron  $s = 0.5$ .

Eine Veränderung des Einflusses dieser beiden Drehimpulse ist nur möglich, wenn die Anzahl der beteiligten Teilchen verändert wird. Die eine Variante wäre mehr oder weniger Photonen für die einzelnen Übergänge einzusetzen oder aber mehr Elektronen aus dem Molekül zu entfernen. Diese Modifikationen würden aber den zugrunde liegenden Prozess verändern - z.B. statt einem (2+1)- zu einem (3+2)-REMPI führen.

An dieser Stelle soll der Aufbau eines Atoms bezogen auf die Orbitale kurz Erwähnung finden und anschließend die Termsymbole<sup>[68]</sup> eingeführt werden.

### 2.2.2 Atomaufbau

1909-13 fand Rutherford durch Experimente an einer mit Alphateilchen beschossenen Goldfolie heraus, dass die Atome zum größten Teil „leer“ sind<sup>[65]</sup>. Damit ist gemeint, dass sich von dem Volumen, welches Atome einnehmen nur in einem winzigen Teil, dem Atomkern, mehr als 99% der Masse des Atoms befinden.

Von diesen Experimenten ausgehen stellte Bohr 1913 sein Bohr'sches Schalenmodell für die Atome vor<sup>[69–71]</sup>, welches die Grundlage für die heutigen Modelle des Atomaufbaus darstellt. In diesem Modell wird beschrieben, dass sich die Elektronen in verschiedenen Schalen um den Kern bewegen, wobei die Schalen einen ansteigenden Durchmesser von der innersten zur äußersten haben. Zu diesem Zeitpunkt war schon bekannt, dass Teilchen sowohl Welleneigenschaften, als auch Teilcheneigenschaften besitzen<sup>[72]</sup>.

Bohr erkannte, dass die Teilchen sich in den Schalen auf Bahnen befinden, welche stehende Wellen ausbilden und ein Vielfaches einer spezifischen Energie aufweisen - des Planck'schen Wirkungsquantums. Die Energie der Elektronen ist gequantelt und nur ganzzahlige Vielfache dieses Quants können die Elektronen als Energie in ihren Schalen besitzen. Dieses Quant ist als das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  bekannt. In der Quantenmechanik werden den einzelnen Elektronen vier Quantenzahlen zugeordnet<sup>[72]</sup>. Dabei ist die Hauptquantenzahl  $n$  in Relation zu setzen mit der Schale aus dem Bohr'schen Atommodell. Die Hauptquantenzahl gibt eine Information bezüglich der Entfernung des Elektrons zum Atomkern - relativ zu den anderen Elektronen in dem Atom.  $n$  kann die Werte aller natürlichen Zahlen annehmen. Zusätzlich werden den verschiedenen Hauptquantenzahlen noch Buchstaben zugeordnet, so dass  $n = 1, 2, 3, \dots$  auch als K-Schale, L-Schale, M-Schale, ... bekannt sind.

Die Orbitale haben in der Anschauung das Schalenmodell abgelöst und stellen den Aufenthaltsraum eines oder mehrerer Elektronen dar. Die Form des Orbitals wird durch die Nebenquantenzahl  $l$  beschrieben. Die verschiedenen Orbitalformen werden häufig auch als Unterorbitale bezeichnet. Ihre Existenz hängt in der jeweiligen „Schale“ von der Hauptquantenzahl ab. Mathematisch formuliert:

$$n > l. \quad (2.2)$$

Die Werte von  $l$  sind ebenfalls natürliche Zahlen.  $l = 0$  ist zum Beispiel ein s-Orbital, das kugelsymmetrisch ist und in dessen Mittelpunkt sich der Atomkern befindet.  $l = 1$  hingegen ist ein p-Orbital, das hantelförmig ist, die ihren Knotenpunkt an der Position des Atomkerns hat. Es gibt immer drei p-Orbitale, eins in jede Raumrichtung.

Diese verschiedenen p-Orbitale unterscheiden sich in ihrer magnetischen Komponente und anhand derer werden sie unterschieden und mit einer weiteren Quantenzahl,  $m_l$ , beschrieben. Diese Quantenzahl wird auch die magnetische Quantenzahl genannt. Sie gehört dem Zahlenbereich der ganzen Zahlen an, da sie die Werte von  $-l$  bis  $+l$

annehmen kann. Daraus folgt auch, dass es drei verschiedene p-Orbitale geben muss, da ein p-Orbital einen Wert von  $l = 1$  besitzt und damit  $m_l = -1, 0, 1$  sein kann.

Die vierte Quantenzahl eines Elektrons ist die Spinquantenzahl, welche  $m_s$  lautet und nur die Werte  $-0.5$  und  $+0.5$  besitzen kann.

Eines der fundamentalen Gesetze der Quantenmechanik besagt, dass in einem Atom oder Molekül keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen gleich sein dürfen<sup>[73]</sup>. Dieses ist auch als Pauliverbot bekannt<sup>[74]</sup>.

### 2.2.3 Termsymbole

Ausgehend von der Besetzung der einzelnen Orbitale durch die Elektronen, können diesen verschiedenen elektronischen Konfigurationen Termsymbole zugeordnet werden. Atomtermsymbole haben den allgemeinen Aufbau:

$$^{2S+1}L_J.$$

Dabei steht S für den Gesamtspin, L für den Gesamtbahndrehimpuls und J für den elektronischen Gesamtdrehimpuls. Der Gesamtspin eines Atoms kann durch das Aufsummieren aller Spins der einzelnen Elektronen erhalten werden:

$$S = \sum_i^{\text{Anzahl der Elektronen}} s_i. \quad (2.3)$$

Dabei ist zu beachten, dass jedes Elektron nur einen up-Spin ( $m_s = +0.5$ ) oder down-Spin ( $m_s = -0.5$ ) haben kann. Wenn ein Orbital doppelt besetzt ist, so gleichen sich die Spins der beiden Elektronen aus und für dieses Orbital ist der Gesamtspin null. Bei der Aufsummierung können diese Orbitale also vernachlässigt werden und nur die halb besetzten Orbitale finden Berücksichtigung.

Ähnliches gilt für den Gesamtbahndrehimpuls L, der sich durch die Addition der Bahndrehimpulse aller einzelnen Elektronen ergibt:

$$L = \sum_i^{\text{Anzahl der Elektronen}} l_i. \quad (2.4)$$

Der Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons ist von dem Orbital, dem es zugeordnet ist, abhängig und kann verschiedene Werte annehmen. Ein s-Orbital hat einen Bahndrehimpuls von  $l = 0$ , ein p-Orbital hingegen  $l = 1$  (Vergleiche Abschnitt

Atomaufbau). Wenn ein Unterorbital vollständig mit Elektronen gefüllt ist, so gleichen sich auch in dieser Komponente alle Drehimpulsbeiträge aus. Daraus folgend müssen für die Berechnung des Gesamtbahndrehimpulses nur die unvollständig gefüllten Unterschalen berücksichtigt werden.

Für die Bestimmung des elektronischen Gesamtdrehimpulses gibt es zwei verschiedene Vorgehensweisen, wobei die Auswahl des Verfahrens von dem betrachteten Atom abhängt. Diese beiden Verfahren sind die Russell-Saunders-, oder auch L-S-Kopplung, und die j-j-Kopplung<sup>[68]</sup>. Der grundlegende Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist, dass bei der L-S-Kopplung erst die Bahndrehimpulse ( $l$ ) der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtbahndrehimpuls ( $L$ ) koppeln, bevor dieser dann mit dem Gesamtspin einen elektronischen Gesamtdrehimpuls ergibt. Im Gegensatz dazu werden nach dem j-j-Kopplungsschema die Bahndrehimpulse und der Spin jedes einzelnen Elektrons zuerst zu einem Gesamtdrehimpuls des Elektrons zusammengefasst. Im Anschluss daran erfolgt die Aufsummierung der Werte für die einzelnen Elektronen zum Gesamtdrehimpuls des Atoms.

Die Entscheidung welches der beiden Verfahren die realen Bedingungen besser beschreibt, hängt von der Spin-Bahn-Wechselwirkung in dem Atom ab. Ist die Wechselwirkung schwach (eher leichte Atome bis etwa Zink), sollte das L-S-Kopplungsverfahren besser sein - bei starker Spin-Bahn-Kopplung das j-j-Kopplungsschema<sup>[68]</sup>.

Analog zu den Atomtermsymbolen wurden die Molekültermsymbole eingeführt. Sie ergeben sich nach dem Schema:

$$^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{+/-}\Omega.$$

$S$  steht auch in dieser Darstellung für den Gesamtspin der Elektronen.  $\Lambda$  repräsentiert die Komponente des Bahndrehimpulses entlang der Kern-Kern-Achse, während  $\Omega$  den elektronischen Gesamtdrehimpuls wiedergibt.<sup>[68]</sup>

Für zweiatomige Moleküle wird ein dem Russell-Saunders-Kopplungsverfahren analoges Vorgehen verwendet, um die einzelnen Komponenten der Atome zu einem Molekülterm zu addieren. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass die Kopplung zwischen  $L$  und  $S$  in zweiatomigen Molekülen eher schwach ist und häufiger eine Kopplung mit dem elektrostatischen Feld der Atomkerne auftritt. Deshalb werden auch

die einzelnen Komponenten meist bezüglich ihres Beitrages entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse diskutiert.

Der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  der beiden Atome koppelt sehr stark mit dem elektrischen Feld der beiden Atomkerne, weshalb lediglich die Komponente von  $L$  entlang der Kern-Kern-Achse beschrieben wird.

$$\Lambda \cdot \hbar = |M_L \cdot \hbar| = \left| \sum m_l \cdot \hbar \right| \quad (2.5)$$

Allgemein wird bei der Nomenklatur der Molekültermsymbole eine quasi identische Bezeichnung gewählt, nur dass die Buchstaben durch ihre Pendantes des griechischen Alphabetes ausgetauscht werden. Der Bahndrehimpuls  $\Lambda$  kann die Werte von 0, 1, 2, 3, ... annehmen. Dafür stehen in dem Termsymbol die Buchstaben  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ , ... . Die verschiedenen Molekülorbitale werden mit  $\lambda$  beschrieben.  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  entsprechen den verschiedenen Molekülorbitaltypen mit Bezug auf die Symmetrie zur Kern-Kern-Verbindungsachse.

$$\lambda = |m_l| \quad (2.6)$$

Der Gesamtspin hingegen koppelt nicht über das elektrische Feld, sondern über das Magnetfeld und auch hier wird nur die Komponente entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse betrachtet<sup>[68]</sup>. Eigentlich würde diese Komponente auch mit  $\Sigma$  bezeichnet, aber an der Stelle soll  $A$  genutzt werden, um eine Verwechslung mit dem Wert für  $\Lambda = 0$  zu vermeiden.  $A \cdot \hbar$  stellt wie schon angedeutet die Komponente von  $S$  entlang der Kern-Kern-Achse dar. Analog zur Spinmultiplizität in Atomen kann auch  $A$  die Werte von  $S$  bis  $-S$  annehmen.

Das elektronische Gesamtdrehimpuls des Moleküls wird mit  $\Omega$  beschrieben. Dieses setzt sich aus dem Betrag der Komponenten des Bahndrehimpulses und des Gesamtspins entlang der Kern-Kern-Achse zusammen:

$$\Omega = |\Lambda + A|. \quad (2.7)$$

Zusätzlich zu diesen Aussagen über die unterschiedlichen Drehmomentanteile im Molekül sind in Molekültermsymbolen häufig noch Aussagen über die Symmetrie enthalten. Dabei steht  $g$  bzw.  $u$  für die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion bezüglich eines Inversionszentrums. In diesem Zusammenhang bedeutet  $g$  symmetrisch



und  $u$  anti-symmetrisch zum Inversionszentrum. Als zweite Symmetrieminformation findet sich das + bzw. das – in den Termsymbolen wieder, welches für die Parität des Zustandes steht. Diese werden aber nur bei homopolaren zweiatomigen Molekülen verwendet, da die Spiegelsymmetrie der elektronischen Wellenfunktion bezüglich der  $\sigma_v$ -Ebene entscheidend ist. In diesem Zusammenhang steht + für symmetrisch und – für anti-symmetrisch. Die verschiedenen Paritäten entstehen durch eine Kopplung der Rotation und des Bahndrehimpulses. Dabei kommt es zur  $\Lambda$ -Aufspaltung. Abwechselnd ist der obere und untere Zustand positiv bzw. negativ.

Das komplette Molekültermsymbol hat das folgende Schema:

$$^{2S+1}\Lambda_{(g/u)}^{+/-}\Omega. \quad (2.8)$$

## 2.2.4 Übergänge

Bei einem (2+1)-REMPI-Prozess, der in dieser Arbeit ausschließlich zur Erzeugung der relevanten Ionen Verwendung fand, können fünf verschiedene Zweige unterschieden werden. Die Zweige entstehen durch die Variation der Veränderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  bei der Anregung in den Rydbergzustand. Für das Chlorwasserstoffmolekül gilt in diesem Fall  $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ <sup>[68]</sup>. Mittels dieser fünf Änderungen der Gesamtdrehimpulsquantenzahl ist das Spektrum in die Zweige O, P, Q, R und S unterteilt.

Zu jedem dieser Zweige gehören mehrere Linien, so dass allein  $\Delta J$  nicht als Bezeichnungskriterium ausreicht. Deshalb wird jeder Linie in Klammern noch der Wert von  $J$  vor der Anregung hinzugefügt. Somit entstehen die Bezeichnungen für die einzelnen Anregungs- oder auch Pumplinien wie S(0) oder R(2).

Das Chlorwasserstoffmolekül wird im Grundzustand durch Termsymbol  $^1\Sigma^+$  beschrieben<sup>[75]</sup>. Dies bedeutet, es sind alle Orbitale doppelt besetzt und der Zustand ist nicht entartet. Entartung würde bedeuten, dass es mehrere energiegleiche Zustände gibt. Allgemein gilt für Rotationsübergänge, dass der Gesamtdrehimpuls  $J$  die Summe aus dem Rotationsdrehimpuls  $N$  und dem elektronischen Drehimpuls  $\Omega$  ist<sup>[68]</sup>.

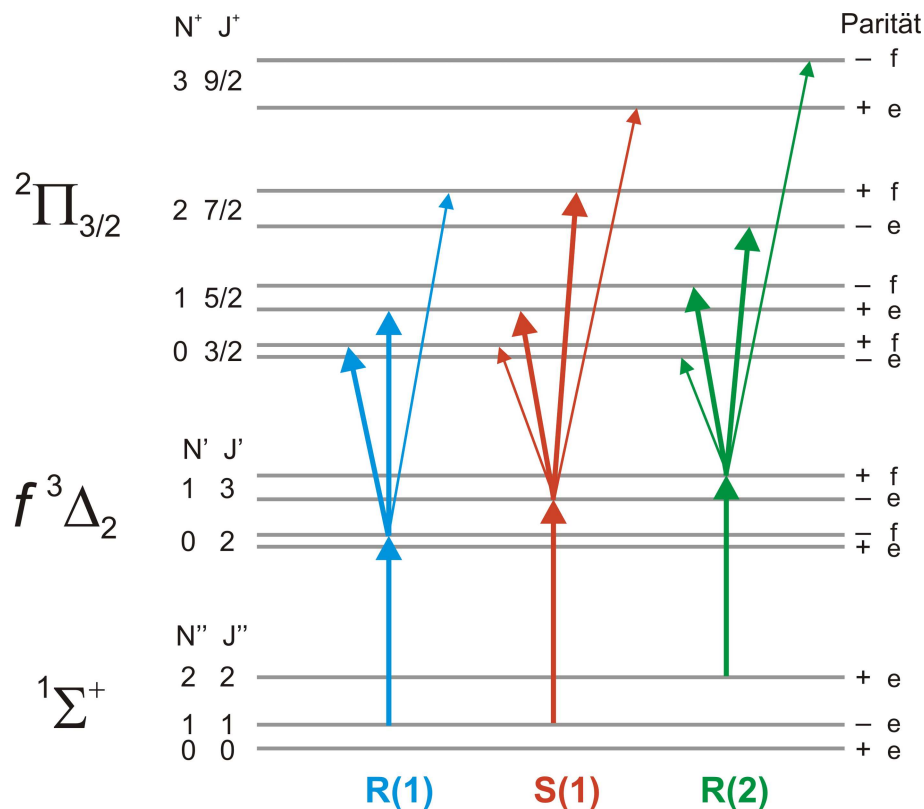
$$J = N + \Omega \quad (2.9)$$

Durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl kann die niedrigste Linie jedes Zweiges berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass  $J$  nie kleiner als  $\Omega$  sein darf. Da im

Rydbergzustand  $\Omega$  den Wert zwei besitzt, bedeutet es das O(4), P(3), Q(2), R(1) und S(0) die jeweils niedrigste Pumplinie ihres Zweiges darstellen.

Durch Anregung des HCl-Moleküls mit zwei Photonen in den Rydbergzustand wird ein  $^3\Delta_2$ -Zustand erreicht. Die genauen Werte von N und J hängen dabei sowohl von dem Ausgangszustand und dem entsprechenden Übergang ab. In Abbildung 2.4 ist zu erkennen, dass die Übergänge R(2) und S(1) einen fast identischen Zustand im Rydbergniveau haben, aber unterschiedliche Ausgangszustände. Der Unterschied im Rydbergniveau liegt lediglich die Parität der Wellenfunktion.

Der Unterschied in der Parität kommt aus der Tatsache, dass die Anregungen unter Beibehaltung der Parität vom Ausgangszustand stattfinden. Da diese Zuordnung zwischen den einzelnen Zuständen wechselt, setzt sich dies auch in dem Rydbergniveau fort.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung verschiedener Übergänge des HCl-Moleküls im (2+1)-REMPI-Prozess<sup>[76]</sup>

Nach der Anregung des Elektrons in den Rydbergzustand, erfolgt die Ionisation mit einem weiteren Photon. An dieser Stelle kann der Endzustand nicht mehr genau kontrolliert werden wie dies bei der Anregung der Fall war. Da es sich aber nur um einen

ein-Photonen-Schritt handelt ist die Varianz der ionischen Zustände limitiert.

Bei der Ionisation wird ein weiteres Photon mit einem Drehimpuls  $J = 1$  aufgenommen und ein Elektron mit  $J = \pm 0.5$  abgegeben. Somit ist eine Änderung des Gesamtdrehimpulses des Moleküls zum Ion von  $\Delta J = -1.5, -0.5, +0.5, +1.5$  möglich. Dies ist in erster Näherung auch korrekt, allerdings gibt es auch noch den zusätzlichen Einfluss von der Herkunft des Elektrons. Bei der Entfernung eines s-Elektrons ändert sich der elektronische Drehimpuls nicht, aber bei p-Elektronen um eins und d-Elektronen sogar um zwei<sup>[77–79]</sup>. Es gibt wahrscheinlichere und weniger wahrscheinlichere Übergänge, so dass die Zustandsverteilung der Ionen relativ schmal ist<sup>[80]</sup>. Die emittierten Elektronen stammen ursprünglich aus einem Orbital eines freien Elektronenpaares des Chloratoms (HOMO). Daher besitzen sie einen sehr starken p-Charakter vor der Ionisation. In Abbildung 2.4 sind die wahrscheinlicheren Ionisationsübergänge über die Propensity Rules<sup>[81,82]</sup> mit dickeren Pfeilen gezeichnet. Bei der Ionisation ändert sich auch die Parität der Molekülwellenfunktion<sup>[79]</sup>.

### 2.3 Massenschwerpunktskoordinatensystem

Für die Beschreibung von Reaktionen bezüglich ihres Wirkungsquerschnittes gerade unter Einzelstoßbedingungen bietet sich ein Wechsel des Koordinatensystems an. Sinnvoll erscheint der Übergang vom Laborkoordinatensystem zum Schwerpunktskoordinatensystem oder center-of-mass-System (= cm)<sup>[83]</sup>. Durch das center-of-mass-System ist es relativ einfach möglich die Bewegung des Schwerpunktes und der Teilchen relativ zum Schwerpunkt und voneinander zu trennen.

Dies ist besonders praktisch, da die Energie für die Bewegung des Schwerpunktes nicht für den Stoß bzw. die Reaktion zur Verfügung steht. Später in Kapitel 4.2 werden anhand von zwei, in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen, die verschiedenen Werte aufgeführt und die Unterschiede veranschaulicht.

Die Betrachtung des Stoßes von zwei Teilchen im center-of-mass-System führt dazu, dass der Stoß der beiden Teilchen unter einem Winkel von  $180^\circ$  erfolgt. Zur Veranschaulichung der entsprechenden Größen dient Abbildung 2.5. In grau sind die entsprechenden Größen im Laborkoordinatensystem aufgetragen. Schwarz sind die Teilchen 1 und 2, der Schwerpunkt und die Vektoren des center-of-mass-Systemes.

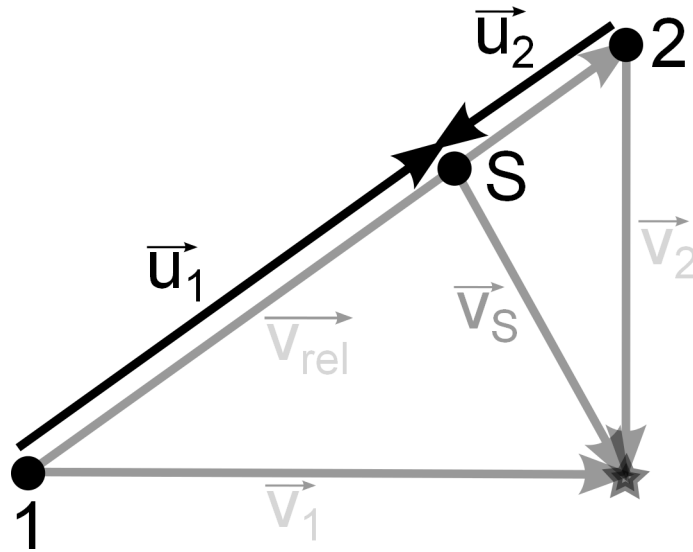


Abbildung 2.5: Veranschaulichung der beiden Koordinatensysteme und ausgewählter Größen

Zur Umrechnung der Größen des Laborkoordinatensystems, die Observablen sind, in die Werte des center-of-mass-Systems gelten folgende Gleichungen:

$$\vec{u}_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_S, \quad (2.10)$$

$$\vec{u}_2 = \vec{v}_2 - \vec{v}_S, \quad (2.11)$$

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \vec{u}_1 - \vec{u}_2, \quad (2.12)$$

$\vec{u}_1 \triangleq$  Geschwindigkeit im center-of-mass-System des Teilchens 1;  $\vec{v}_1 \triangleq$  Geschwindigkeit im Laborkoordinatensystem des Teilchens 1;  $\vec{v}_S \triangleq$  Geschwindigkeit des Schwerpunktes im Laborkoordinatensystem;  $\vec{v}_{rel} \triangleq$  Relativgeschwindigkeit der Teilchen 1 und 2 im Laborkoordinatensystem.

Alternativ können die Geschwindigkeiten der Teilchen 1 und 2 auch über das Verhältnis der Massen der beiden Teilchen und die Geschwindigkeit des Schwerpunktes berechnet werden.

$$\vec{u}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \vec{v}_S, \quad (2.13)$$

$$\vec{u}_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \vec{v}_S, \quad (2.14)$$

$m_{1/2} \triangleq$  Masse des Teilchens 1/2.

Dafür muss allerdings zu erst die Geschwindigkeit des Schwerpunktes berechnet werden, was über die folgende Gleichung geschehen kann:

$$\vec{v}_S = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \vec{v}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \vec{v}_2. \quad (2.15)$$

Auf die grundlegenden Größen aus der Abbildung 2.5 folgen nun die abgeleiteten Größen. Eine Folge des center-of-mass-Systemes und des frontalen Stoßes der Teilchen in dem System ist, dass der Gesamtimpuls des Systems null beträgt, da sich der Schwerpunkt nicht bewegt.

$$m_1 \cdot \vec{u}_1 + m_2 \cdot \vec{u}_2 = 0 \quad (2.16)$$

Bevor im Anschluss die kinetische Energie der Systeme berechnet wird, soll die reduzierte Masse eingeführt werden:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.17)$$

$\mu \hat{=}$  reduzierte Masse.

Unter Verwendung der reduzierten Masse kann die Berechnung der kinetischen Energie auf zwei verschiedene Wege erfolgen.

$$E_{lab} = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \vec{v}_2^2 \quad (2.18)$$

$$E_{lab} = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \vec{v}_{rel}^2 + \frac{1}{2} \cdot (m_1 + m_2) \cdot \vec{v}_S^2 \quad (2.19)$$

$$E_{cm} = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot \vec{u}_1^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \vec{u}_2^2 = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \vec{v}_{rel}^2 \quad (2.20)$$

$E_{lab} \hat{=}$  kinetische Energie im Laborkoordinatensystem;  $E_{cm} \hat{=}$  kinetische Energie im center-of-mass-System

Wenn aus der kinetischen Energie im center-of-mass-System die kinetische Energie im Laborkoordinatensystem berechnet werden soll, dann muss die kinetische Energie des Schwerpunktes Berücksichtigung finden.

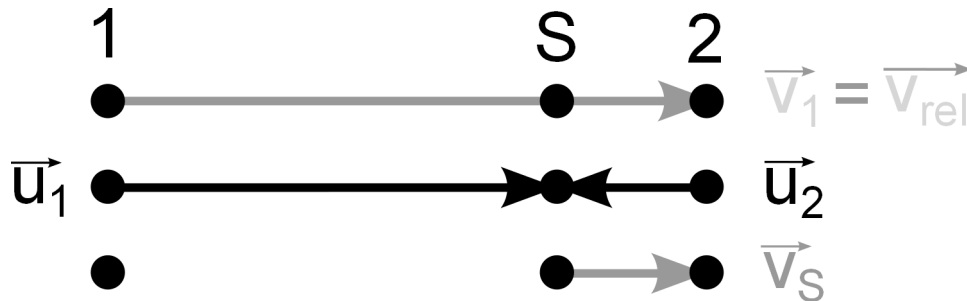
$$E_S = (m_1 + m_2) \cdot \vec{v}_S^2 \quad (2.21)$$

$$E_{lab} = E_S + E_{cm} \quad (2.22)$$

$E_S \hat{=}$  kinetische Energie des Schwerpunktes

Die Gleichungen vereinfachen sich teilweise deutlich unter der Annahme, dass sich einer der beiden Stoßpartner in Ruhe befindet. Dabei ist der Stoß auch im Laborkoordinatensystem frontal und die Relativgeschwindigkeit der beiden Teilchen hängt nur von

der Geschwindigkeit des sich bewegenden Teilchens ab. Für die Veranschaulichung dieses Falls in Abbildung 2.6 gilt, dass sich Teilchen 2 in Ruhe befindet und die thermische Energie des Teilchens vernachlässigt wird.



**Abbildung 2.6:** Veranschaulichung der beiden Koordinatensysteme und ausgewählter Größen für den Fall, dass sich Teilchen 2 in Ruhe befindet.

An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass Teilchen 2 im center-of-mass-System eine Geschwindigkeit und damit auch eine kinetische Energie besitzt, obwohl es sich im Laborkoordinatensystem in Ruhe befindet. Dies ist damit zu erklären, dass im center-of-mass-System nur die Bewegung relativ zum Schwerpunkt betrachtet wird. Vor dem Stoß befinden sich der Schwerpunkt und Teilchen 2 nicht am selben Ort, beim Stoß hingegen schon. Demzufolge bewegt sich Teilchen 2 im center-of-mass-System auf den Schwerpunkt zu. Außerdem gilt zu beachten, dass sich der Anteil der kinetischen Energie im center-of-mass-System proportional zur Geschwindigkeit des Teilchens 1 aber umgekehrt proportional zu dessen Masse verhält.

$$E_{cm} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot v_2^2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot E_{lab,1} \quad (2.23)$$

$E_{lab,1} \triangleq$  kinetische Energie von Teilchen 1 im Laborkoordinatensystem

In diesem Abschnitt wurden lediglich die Bewegungen vor dem Stoß der Teilchen betrachtet. Im Prinzip lassen sich ähnliche Überlegungen auch für die Teilchen nach dem Stoß anstellen, allerdings ist der Stoß zu beachten. Durch diesen könnte Energie für die Bewegung hinzugefügt oder entzogen werden. Es gilt aber natürlich die Impuls- und Energierhaltung. So lange genügend Größen nach dem Stoß bekannt sind, können die restlichen errechnet werden.

## 2.4 Theorien für

### Reaktionsgeschwindigkeiten/Wirkungsquerschnitte

#### 2.4.1 Allgemeine Theorien für Geschwindigkeitskonstanten

Mittels der via REMPI erzeugten Ionen wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ionen-Molekül-Reaktionen durchgeführt und deren Wirkungsquerschnitte untersucht. Ganz allgemein können die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion über die Änderung der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben werden. Für eine einfache, Zweiteilchenreaktion gilt somit formal:

$$\begin{aligned} A + B &\rightarrow C + D, \\ \frac{d[C]}{dt} &= \frac{d[D]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Unter der Annahme, dass einer der beiden Reaktionspartner in großem Überschuss vorliegt, lässt sich diese Gleichung noch weiter vereinfachen. Als Konsequenz der Annahme würde eine Konzentration in erster Näherung zeitlich konstant sein, da nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil reagiert. Daher kann die Konzentration des Edukts im Überschuss mit der Reaktionskonstanten zusammen gefasst werden. Für den Fall, dass B im Überschuss vorhanden ist, gilt:

$$k' = k \cdot [B], \quad (2.25)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k' \cdot [A]. \quad (2.26)$$

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und dem Wirkungsquerschnitt findet in der folgenden Gleichung Ausdruck:

$$k = \sigma \cdot \vec{v}_{rel}, \quad (2.27)$$

$\sigma \hat{=}$  Wirkungsquerschnitt;  $\vec{v}_{rel} \hat{=}$  Relativgeschwindigkeit.

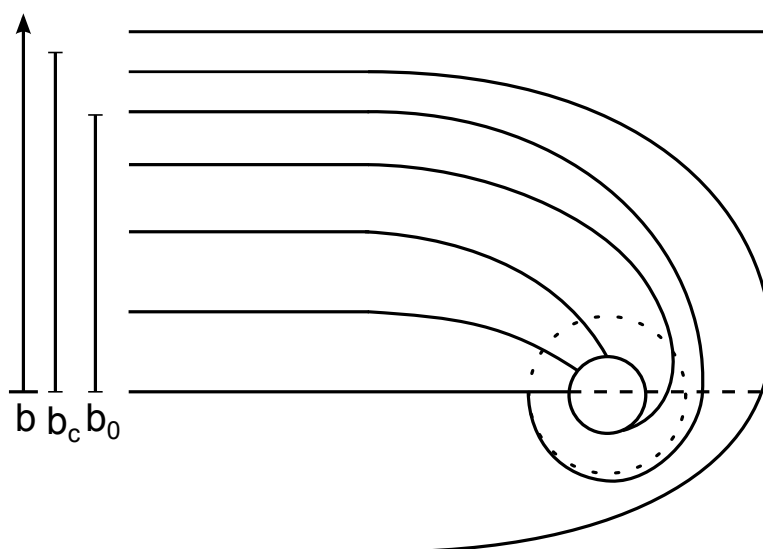
Zur Berechnung von solchen Wirkungsquerschnitten gibt es verschiedene Theorien.

### 2.4.2 Langevin-Theorie

Schon 1905 hat Langevin eine Theorie zu Ionen-Molekül-Reaktionen präsentiert, um die Wirkungsquerschnitte und deren Abhängigkeit von der Stoßenergie theoretisch vorherzusagen<sup>[21]</sup>. In dieser Theorie wird davon ausgegangen, dass das Ion in einem gewissen Abstand an dem (still stehenden) Neutralteilchen vorbei fliegt. Dabei ist vom Abstand zwischen dem Neutralteilchen und der Flugbahn des Ions abhängig, ob das Ion abgelenkt wird oder nicht.

Wenn die Ablenkung stark genug ist, dann kommt es zum Stoß zwischen dem Neutralteilchen und dem Ion. In der Langevin-Theorie wird angenommen, dass jeder dieser Stöße zur Reaktion führt. Der ursprüngliche Abstand zwischen der Flugbahn des Ions und dem Neutralteilchen wird mit dem Parameter  $b$  beschrieben. Es gibt dabei zwei bedeutende Werte für  $b$ :  $b_c$  und  $b_0$ .

Wenn  $b = b_c$  für den Abstand gilt, dann wird das Ion auf seiner Flugbahn gerade noch abgelenkt. Bei größeren Abständen fliegt das Ion an dem Neutralteilchen vorbei, bei kleineren wird das Ion stärker abgelenkt. Der zweite wichtige Wert ist der Abstand  $b_0$ . Bei diesem oder kleineren Abständen kommt es zum Stoß zwischen dem Ion und dem Neutralteilchen. In Abbildung 2.7 ist dieser Sachverhalt grafisch dargestellt.



**Abbildung 2.7:** Flugbahnen in Abhängigkeit des Abstandes adaptiert nach Langevin<sup>[22]</sup>.

Basierend auf diesen Überlegungen lässt sich der Wirkungsquerschnitt und die Geschwindigkeitskonstante nach der Langevin-Theorie mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnen:



$$\sigma = \pi \cdot d^2 = \pi \cdot (r_A + r_B)^2, \quad (2.28)$$

$$k(T) = \int \sigma \cdot v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}{\mu}} d^2. \quad (2.29)$$

$f(v) \triangleq$  Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v$ .

Die Langevin-Theorie ist eine sehr gute Grundlage zur theoretischen Beschreibung von Reaktionen. Allerdings beruht sie auf einigen Annahmen, die bei genauerer Betrachtung schlecht mit der Realität vereinbar sind. Beispiele dafür sind, dass jeder Stoß reaktiv ist oder dass sich die Teilchen bei der Annäherung aneinander nicht gegenseitig beeinflussen.

Gioumouis und Stevenson erweiterten die Langevin-Theorie um die Polarisierbarkeit des Neutralteilchens<sup>[22]</sup>. Weiterhin werden die Teilchen aber als punktförmig, ohne weitere Strukturinformationen oder andere Freiheitsgrade betrachtet. Trotzdem ist die Einführung der Polarisierbarkeit eine Verbesserung der Theorie. Die Grundlage für die Langevin-Theorie und somit auch die Weiterentwicklung von Gioumouis und Stevenson ist die Berücksichtigung des anziehenden Potentials zwischen dem Ionen und dem Neutralteilchen. Dieses wird durch die folgende Gleichung in cgs-Einheiten beschrieben:

$$V(r) = -\frac{\alpha \cdot q^2}{2 \cdot r^4}, \quad (2.30)$$

$V(r) \triangleq$  anziehendes Potential,  $r \triangleq$  Abstand der Teilchen,  $\alpha \triangleq$  Polarisierbarkeit,  $q \triangleq$  Ladung des Ions.

Daraus folgt die Berechnung des kritischen Stoßparameters  $b_0$  über die folgende Gleichung ebenfalls in cgs-Einheiten:

$$b_0 = \sqrt[4]{\frac{4 \cdot e^2 \cdot \alpha}{\mu \cdot v_{rel}^2}}. \quad (2.31)$$

Mit Hilfe von  $b_0$  können die Wirkungsquerschnitte ermittelt werden:

$$\sigma(v_{rel}) = \pi \cdot b_0^2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot e}{v_{rel}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (2.32)$$

Viele weitere Gruppen haben die Langevin-Theorie um verschiedene Aspekte erweitert, so dass 2011 auch eine quantenmechanische Variante publiziert wurde<sup>[30]</sup>. Besonders die Frage nach der Anzahl der reaktiven Stöße gemessen an der absoluten Stoßzahl bereitet nach wie vor Probleme.

### 2.4.3 Average Dipole Orientation-(ADO)-Theorie

Die Beschreibung der Teilchen erfolgt in der Langevin-Theorie als hochsymmetrische Kugeln, dies entspricht besonders für Moleküle nicht der Realität. Diese Vereinfachung führt zu der Vernachlässigung von geometrischen Faktoren bei der Reaktion, die besonders bei Molekülen wichtig sein können.

In einem ersten Ansatz geometrische Faktoren bei der Berechnung von Wirkungsquerschnitten mit zu berücksichtigen erfolgte die Entwicklung der Locked Dipole Theorie<sup>[23]</sup>. Diesen Arbeiten liegt die Annahme zu Grunde, dass die Ausrichtung des Ions und des Moleküls einmal stattfindet und sich danach nicht mehr ändert. Das wiederum entspricht dem anderen Extrem, schließlich besitzen die Teilchen bei ihrer Annäherung in aller Regel eine gewisse (thermische) Energie. Diese Energie führt dazu, dass Translation, Rotation und eventuell auch Schwingungen in den Teilchen angeregt sind, letzten beiden nur bei Molekülen. Dadurch existieren Kräfte, die einer fixen Anordnung entgegen wirken. Somit ist eine Mischung zwischen locked-dipole und keiner festen Geometrie der Realität am nächsten.

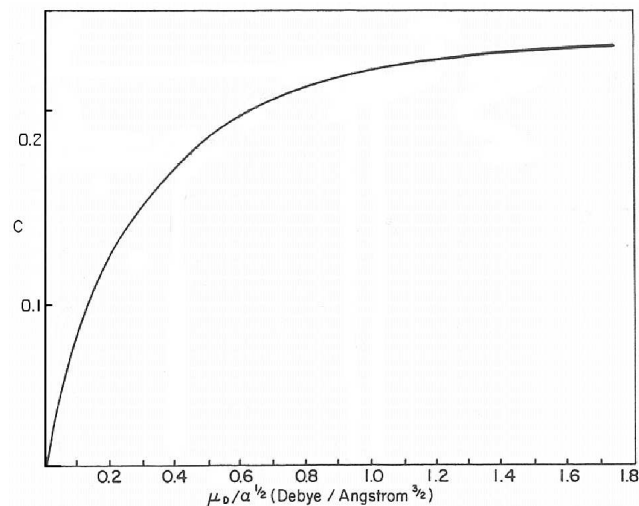
Der Anteil der beiden Extrema an der Realität lässt sich über die Verhältnisse von verschiedenen Größen in der ADO-Theorie<sup>[24,25]</sup> berechnen. Eine stärkere Fixierung der Geometrien erfolgt bei einem höheren Dipolmoment des Neutralteilchens. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Molekül stärker werden und deshalb eine bevorzugte Geometrie energetisch günstiger ist.

Entgegen der Vorzugsgeometrie wirkt die Eigenbewegung/-rotation/-schwingung der Teilchen. Ein stärker rotierendes Molekül zum Beispiel ist schwieriger in einer festen Anordnung zu halten als ein Molekül, das quasi gar nicht rotiert. Die ADO-Theorie ist ursprünglich für Atomionen mit einem neutralen Molekül aufgestellt worden. Deshalb wird lediglich die Temperatur des Moleküls als Maß für dessen Eigenbewegung erfasst.

$$k(ADO) = \frac{2 \cdot \pi \cdot q}{\mu^{0.5}} \cdot \left[ a^{0.5} + c \cdot \mu_D \cdot \left( \frac{2}{\pi \cdot k \cdot T} \right)^{0.5} \right] \quad (2.33)$$

$k_{ADO} \hat{=}$  Geschwindigkeitskonste nach ADO-Theorie,  $c \hat{=}$  locking-Konstante,  $\mu_D \hat{=}$  Dipolmoment des Neutralteilchens

Die locking-Konstante kann experimentell gemessen werden, wie es z.B. Bowers und Laudenslager 1972 mit verschiedenen Isomeren von Difluoroethen gezeigt haben<sup>[84]</sup>. Ein weiterer Aspekt für den Erfolg der ADO-Theorie wurde im darauf folgenden Jahr veröffentlicht - die Parametrisierung. Su und Bowers nutzten Gleichung 2.33, um den Faktor  $c$  durch das Fitten von Daten bei konstanter Temperatur zu beschreiben. Sie haben gezeigt, dass unter der Voraussetzung der konstanten Temperatur die locking-Konstante nur von der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment abhängt.



**Abbildung 2.8:** Abhängigkeit des  $c$ -Parameters von der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment, adaptiert nach Su und Bowers<sup>[85]</sup>.

1994 hat Su die Parameterisierung fortgeführt, so dass die Funktion in Abbildung 2.8 für die locking-Konstante verwendet werden kann<sup>[40]</sup>. Dazu wurde die Parameterisierung anhand von mehreren tausend berechneten Trajektorien durchgeführt. Als Ergebnis wurden die folgenden Gleichungen erhalten:

$$\frac{k_{ADO,param}}{k_{Langevin}} = K_c(\tau, \epsilon), \quad (2.34)$$

$k_{ADO,param} \hat{=}$  Geschwindigkeitskonstante nach der parametrisierten ADO-Theorie,  $K_c \hat{=}$  Skalierungsfaktor.

Für die Berechnung des Skalierungsfaktors wiederum werden die zwei Argumente  $\tau$  und  $\epsilon$  benötigt.

$$\tau = \frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha \cdot T}} \quad (2.35)$$

$$\epsilon = \frac{\mu_D}{\sqrt{\alpha \cdot E_{cm}}} \quad (2.36)$$

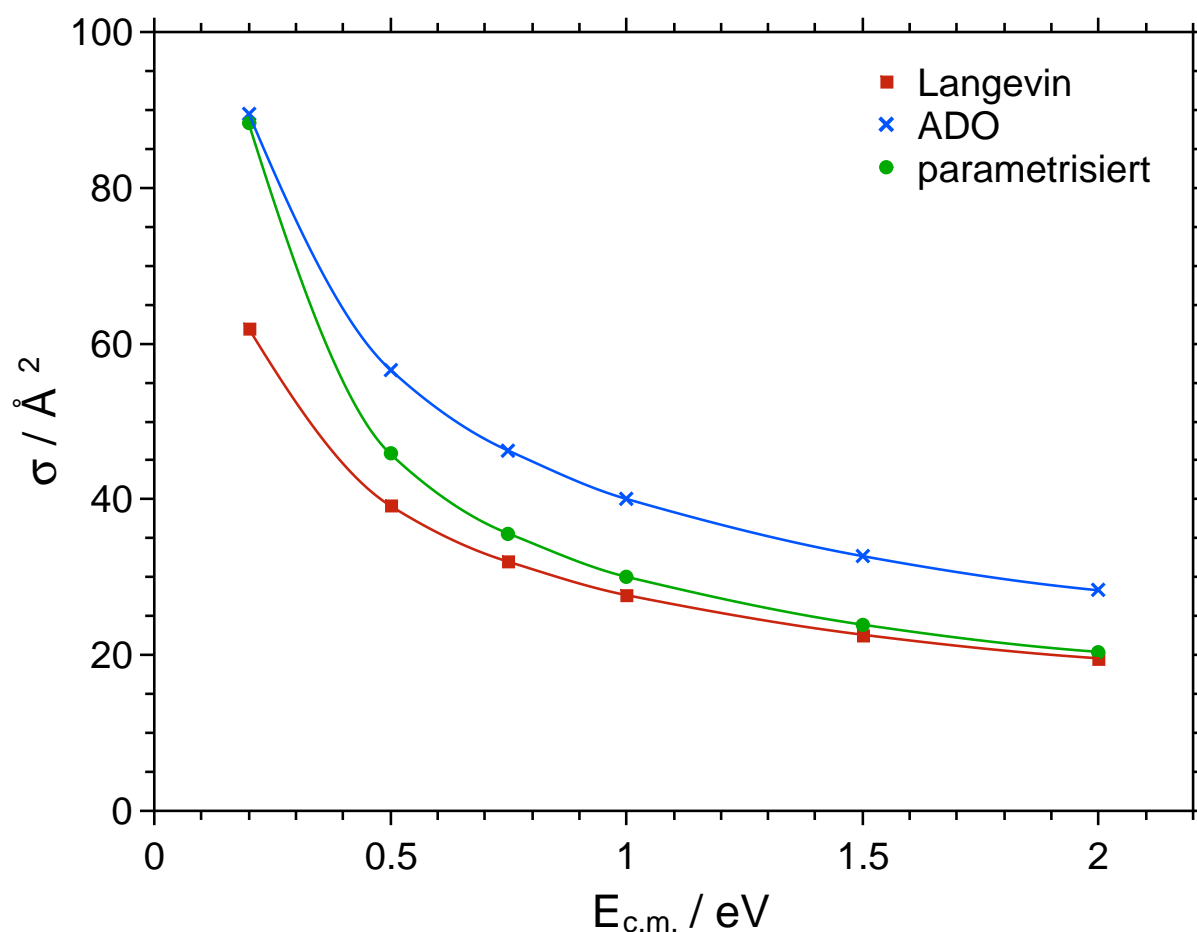
Im Anschluss daran kann in die folgende Gleichung eingesetzt werden.

$$K_c(\tau, \epsilon) = 1 + 0.727143 \cdot \tau^{0.4} \cdot \epsilon^2 \cdot S + 3.71823 \cdot (1 - S) \cdot \sin(0.586920 [4.97894 + \ln(\tau)]) \tau^{0.6} \sqrt{\epsilon - 0.5}$$

$$S = \begin{cases} 1 & ; \epsilon \leq 1.5 \\ e^{3 - 2\epsilon} & ; \epsilon > 1.5 \end{cases} \quad (2.37)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.37 kann der Skalierungsfaktor für die Langevinquerschnitte abhängig von der Temperatur und den Molekülparametern berechnet werden.

Es ist aber zu beachten, dass die Gleichung auch zu einer Änderung des Kurvenverlaufs führt. In Abbildung 2.9 sind die berechneten Sigmawerte für ein System mit den drei Theorien dargestellt. Es fällt auf, dass die Langevin-Theorie zu den niedrigsten Werte führt. Mit Hilfe der ursprüngliche ADO-Theorie wird ein ähnlicher Kurvenverlauf erhalten - allerdings zu höheren Werten verschoben. Die parametrisierte Form stellt eine Verknüpfung von beiden Theorien her. Bei niedrigen Energien nähert sich die Kurve den Werten, die mittels der ADO-Theorie erhalten wurden an, während bei hohen Energien die Differenz zu den Langevinergebnissen geringer ausfällt.



**Abbildung 2.9:** Vergleich der Langevin-Theorie mit der ursprünglichen ADO-Theorie, sowie der parametrisierten ADO-Theorie.

Bei hohen Energien hat sich das Langevinlimit für die Wirkungsquerschnitte bewährt, während bei niedrigen Energien die ADO-Theorie besser geeignet scheint. Somit stellt die parametrisierte Form der ADO-Theorie eine einfache Grundlage zu einer Berechnung der Wirkungsquerschnitte dar. Allerdings gibt es Einschränkungen, z.B. dass die Temperatur eine wichtige Rolle spielt und sie explizit nur für das neutrale Molekülion berücksichtigt wird.

Daraus ergibt sich die Frage, in wie weit die ADO-Theorie auch für Reaktionen mit zustandsselektierten Teilchen einsetzbar ist. Gerade diese sind im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden. Es gibt in der Literatur Beispiele, bei welchen die ADO-Theorie auch in komplexeren Systemen als ursprünglich angedacht gute Ergebnisse liefert<sup>[86,87]</sup>.

#### 2.4.4 Weitere Theorien zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten

Die Langevin-Theorie mit ihren Weiterentwicklungen wurde für exergonische Ionen-Molekülreaktionen ohne Übergangszustand entwickelt, diese sind der häufigste Fall von natürlich auftretenden Ionen-Molekül-Reaktionen. Allerdings zeigen einige Arbeiten auch, dass es Zwischenzustände und Übergangszustände in den Reaktionen gibt<sup>[88–90]</sup>. Im Weltraum und bei einigen Experimenten laufen die Reaktionen meist unter Einzelstoßbedingungen ab. Eine Konsequenz davon ist, dass die Zwischenstufen keine Möglichkeit haben ihre Energie an die Umgebung abzugeben und damit besitzen sie genügend Energie um die Energiebarriere des Übergangszustands zu überwinden. Die ADO-Theorie erfasst zusätzlich eine Art der geometrischen Orientierung der beteiligten Spezies. Dazu erfolgt die Berücksichtigung des Dipolmomentes, sowie der Polarisierbarkeit. Diese beiden Größen sind ein Maß für die Wechselwirkung der Teilchen bei der Annäherung.

Die Temperatur bestimmt für thermische Teilchen die Energie für Translation, Rotation und Schwingung. Damit kann die ADO-Theorie zu einem gewissen Anteil diese Effekte berücksichtigen.

Es ist möglich Reaktionen mit Zwischenstufen auch mittels RRKM<sup>[91]</sup> oder Transition-State-Theorie<sup>[92,93]</sup> zu beschreiben. Eine weitere Entwicklungsstufe der Transition-State-Theorie ist die Variational-Transition-State-Theorie<sup>[94]</sup>. Eine andere Weiterentwicklung stellt auch die Quantum Transition-State-Theorie dar<sup>[95]</sup>.

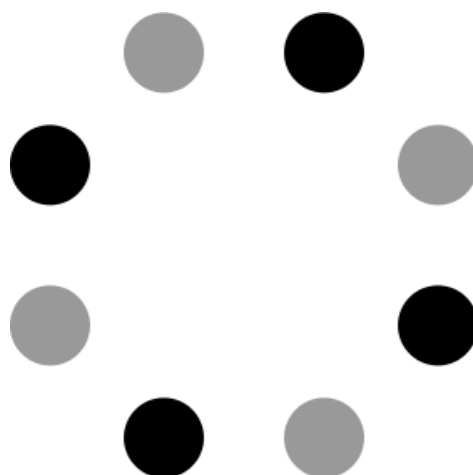
Eine Übersicht zum Modellieren von Reaktionen mit zwei Molekülen wird in dem Artikel von Fernández-Ramos gegeben<sup>[19]</sup>. Eine andere Möglichkeit diese Reaktionen zu berechnen sind quantenmechanische Rechnungen mittels einer Energiehyperfläche und entsprechenden Dynamikrechnungen<sup>[96]</sup>. Solche Rechnungen werden z.B. in der Arbeitsgruppe von Hase durchgeführt<sup>[97]</sup>.

## 2.5 Elektrische Multipole

Elektrostatische Multipole sind seit etwa sechzig Jahren in Gebrauch, wobei ihre Anwendung ebenso wie ihre Bautypen sehr vielfältig ist. Als einer der ersten verwendeten Multipole gilt die sogenannte Paul-Falle, welche zur Speicherung von Ionen oder auch zur Massenanalyse verwendet werden kann.

Generell gilt, dass bei Multipolen die Stäbe immer paarweise angeordnet sind. Dazu

kommt, dass meist auf den Stäben eine Wechselspannung angelegt ist und die nebeneinander angeordneten Stäbe einen Phasenversatz von  $180^\circ$  besitzen. In Abbildung 2.10 ist eine schematische Darstellung eines Oktopols gezeigt, wobei gleiche Färbung der Stäbe für die gleiche Beschaltung steht.



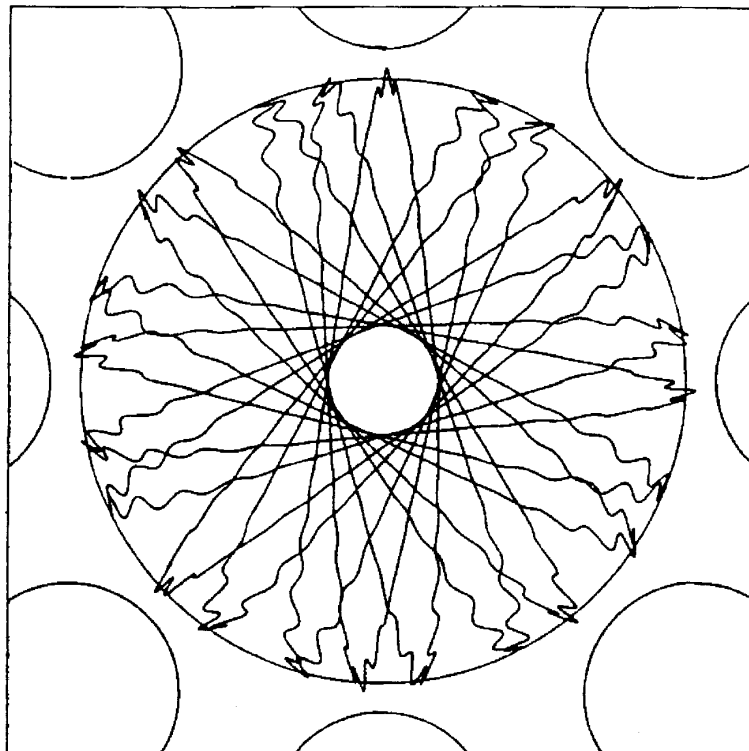
**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung eines Oktopols im Blick Richtung der z-bzw. Spektrometerachse, gleiche Färbung der Stäbe bedeutet gleiche Beschaltung

In den meisten Anwendungen eines Multipols liegt die Wechselspannungsfrequenz im Radiofrequenzbereich, deswegen wird häufig auch von *rf*-Feldern gesprochen. Zusätzlich zu der Wechselspannung kann noch eine überlagerte Gleichspannung angelegt werden. Die Wahl der genauen Beschaltung der Stäbe hängt vom Einsatzgebiet ab. Generell gilt, dass nur geladene Teilchen durch die elektrischen Feldern der Multipole beeinflusst werden können.

Prinzipiell können Multipole zum einen als Massenfilter oder zum anderen als Ionenführungssystem Anwendung finden<sup>[98,99]</sup>. In dem ersten Fall ist es wichtig, dass Ionen eines ganz genauen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ -Verhältnis) durch den Multipol geführt werden. Bei dem zweiten Fall soll die Transmission von Ionen eines Bereiches der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse stattfinden. Eine weitere Anwendung ist die Nutzung als Speicherort, besser bekannt als Ionenfalle<sup>[100–102]</sup>. Als Speichermedium ist die Wechselwirkung des Multipolfelds mit den Ionen von entscheidender Bedeutung, so dass darauf zuerst eingegangen wird, bevor im weiteren Verlauf des Kapitels die verschiedenen Einsatzgebiete der Multipole betrachtet werden.

### 2.5.1 Wechselwirkung eines $rf$ -Feldes mit Ionen

Allgemein gilt, dass entgegengesetzte Ladungen sich anziehen. Da die Elektroden eines Multipols nicht beweglich sind können sich nur die Ionen bewegen und positiv geladene Ionen werden somit in Richtung der negativ geladenen Elektroden beschleunigt. Durch die Wechselspannung verändert sich die Aufladung einer Elektrode aber mit der Frequenz der Wechselspannung, so dass sich auch die Beschleunigung des Ions verändert. Wenn die anderen Parameter richtig gewählt wurden, so ergibt sich für das Ion eine oszillierende, spiralförmige Trajektorie durch den Multipol. Dies ist in Abbildung 2.11 dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Darstellung einer Trajektorie eines Ions durch einen Oktupol in Blickrichtung der Spektrometerachse<sup>[98]</sup>

Sehr wichtig für die Führung der Ionen ist demzufolge die Frequenz der Wechselspannung. Diese muss hoch genug sein, damit sich das Vorzeichen des Potentials der Elektrode verändert hat, bevor das Ion mit der Elektrode kollidiert. Die Beschleunigung der Ionen hängt aber auch von der Amplitude der Wechselspannung, sowie dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen ab. Generell gilt, dass bei höheren Spannungen Ionen mit größerem Masse-zu-Ladungsbereiches geführt werden können und höhe-



re Frequenzen es ermöglichen Teilchen kleinerer Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses zu führen.

Zur Beschreibung der Bewegung der Ionen durch einen Multipol gibt es mehrere Gleichungen, die hier kurz vorgestellt werden sollen. Zur genaueren Betrachtung wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Franziska Unger<sup>[103]</sup> und der zu Grunde liegenden Veröffentlichung von Gerlich<sup>[98]</sup> hingewiesen. Generell wird das Potential an einer der Multipolelektroden wie folgt dargestellt:

$$\Phi_0 = U_0 - V_0 \cdot \cos(\Omega \cdot t), \quad (2.38)$$

$\Phi_0 \triangleq$  Potential einer Elektrode;  $U_0 \triangleq$  Gleichspannung;  $V_0 \triangleq$  Amplitude der Wechselspannung;  
 $\Omega \triangleq$  Kreisfrequenz der Wechselspannung ( $\Omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ );  $t \triangleq$  Zeit.

Die Beschreibung der Ionen in einem sich zeitlich verändernden Feld ist ohne Näherungen in der klassischen Dynamik nicht exakt lösbar<sup>[104]</sup>. Allerdings kann bei genügend hoher Frequenz angenommen werden, dass die Bewegung des Ions in schnelle und langsame Anteile zerlegt werden kann<sup>[105]</sup>. Für die ausführlichere Betrachtung der Bewegung der Ionen in Wechselfeldern soll auf verschiedener Arbeiten verwiesen werden<sup>[106–110]</sup>.

Weiterhin gilt, dass die geladenen Teilchen durch das *rf*-Feld keine Energie aufnehmen. Der Grund dafür liegt in der sehr hohen Frequenz der Oszillation bzw. darin, dass die Ionen nur eine vernachlässigbar kleine Oszillationsbewegung machen. Diese Annahme ist auch als adiabatische Näherung bekannt und erlaubt die Betrachtung von lediglich einem effektiven Potential der Elektroden in Bezug auf die Ionentrajektorien.

$$V_{eff} = \frac{q^2}{4 \cdot m \cdot \Omega^2} \cdot E_0^2 + q \cdot \Phi_S, \quad (2.39)$$

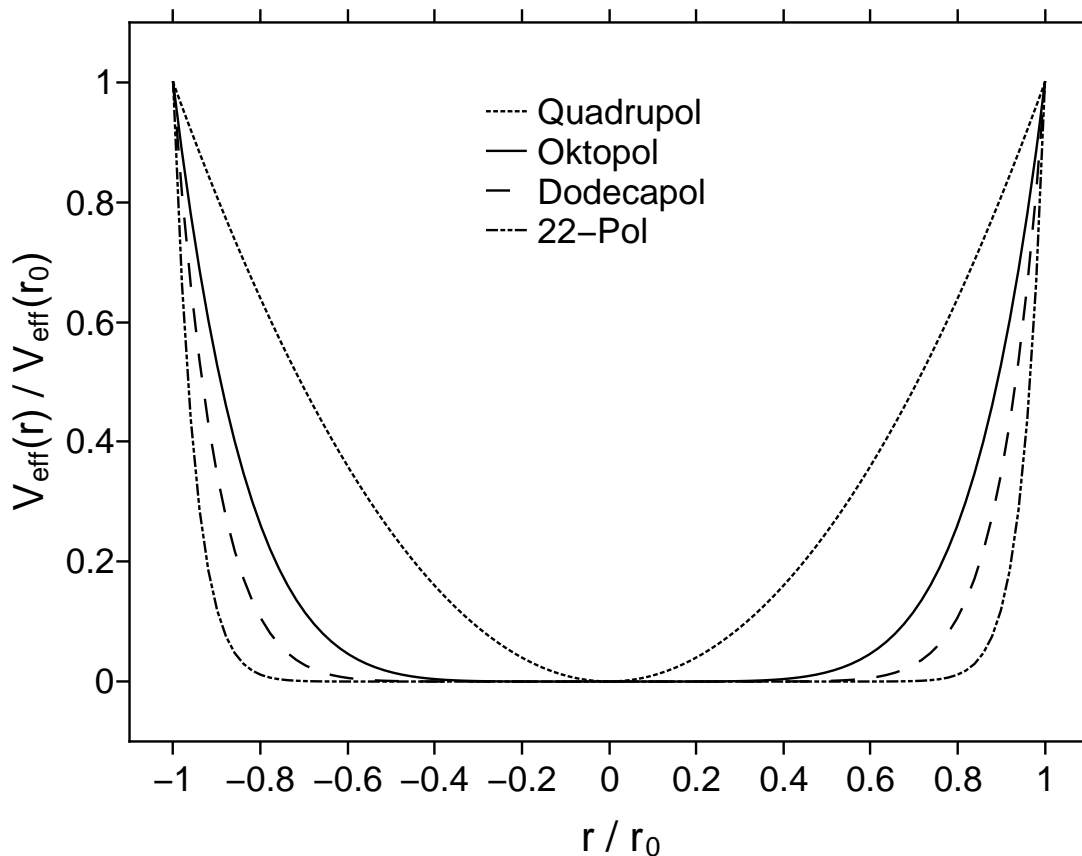
$q \triangleq$  Ladung des Teilchens;  $E_0 \triangleq$  Amplitude der elektrischen Feldstärke;  $\Phi_S \triangleq$  elektrisches Potential.

An dieser Stelle des Kapitels soll die mögliche Gleichspannung in einem elektrischen Multipol auf 0 V gesetzt werden, um nur die Ionenführungseigenschaften von selbigem zu diskutieren. Dabei ist der Abstand der Ionen von den Stäben sehr wichtig. In Gleichung 2.40 wird mit  $r$  die Entfernung zur Spektrometerachse beschrieben. In Zusammenhang mit diesem Abstand steht auch die Strecke zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden - also der innere Radius des Multipols. Diese Entfernung wird durch  $r_0$  in der Gleichung beschrieben. Aus dem Verhältnis dieser beiden Größen

ergibt sich die relative Lage der Ionen im Multipolfeld.

$$V_{eff} = \frac{n^2}{4} \cdot \frac{q^2}{m \cdot \Omega^2} \cdot \frac{V_0^2}{r_0^2} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^{2n-2} \quad (2.40)$$

$n \hat{=}$  Anzahl der Stäbe pro Elektrode des Multipols (Stabpaare);  $r \hat{=}$  Abstand des Ions von der mittleren Achse im Multipol;  $r_0 \hat{=}$  innerer Radius des Multipols<sup>[98]</sup>



**Abbildung 2.12:** normiertes effektives Potential gegen den normierten Abstand von der Mittelachse des Multipols

In der Auftragung des normierten effektiven Potentials gegen den relativen Abstand von der mittleren Achse im Multipol bezogen auf den inneren Radius unterscheiden sich die verschiedenen Multipole. Dies ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Sehr auffällig ist der nahezu feldfreie Raum in der Mitte des Multipols, der mit steigender Stabanzahl deutlich zunimmt. Ebenso wie der feldfreie Raum nimmt mit steigender Stabzahl auch der Gradient des effektiven Potentials außerhalb des feldfreien Raums zu.

Anhand Abbildung 2.12 lässt sich deutlich erkennen, dass der 22-Pol besser als Ionenfalle geeignet sein sollte als z.B. der Quadrupol. Dies liegt vor allem an dem

feldfreien Volumen im Multipol selbst.

Allgemein wird angenommen, dass die Ionen als sicher und stabil geführt gelten, so lange sie eine gewisse Entfernung zur Mittelachse des Multipols nicht überschreiten. Diese Entfernung ist vom inneren Durchmesser des Multipols sowie der Anzahl seiner Stäbe abhängig. Für den Oktopol gilt ein Wert von 80% des inneren Radius<sup>[98]</sup>.

$$\max\left(\frac{r}{r_0}\right) \leq 0.8 \quad (2.41)$$

Zusätzlich kann die Führung der Ionen in einem Multipol noch dahingehend unterschieden werden, ob die Ionen Energie aus dem  $rf$ -Feld aufnehmen oder nicht. Dafür wurde der so genannte Adiabatzitätskoeffizient  $\eta$  eingeführt. Anhand dieses Faktors soll unterschieden werden, ob die Führung der Ionen adiabatisch erfolgt oder nicht<sup>[98]</sup>. Dabei wird angenommen, dass Werte für  $\eta$  kleiner 0.3 für die adiabatische Führung notwendig sind<sup>[98,103]</sup>.

$$\eta = 2 \cdot n \cdot (n - 1) \cdot \frac{q}{m \cdot \Omega^2} \cdot \frac{V_0}{r_0^2} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^{n-2} \quad (2.42)$$

Anschließend erfolgt in den nächsten drei Unterkapiteln eine Beschreibung der wichtigsten Multipoleinsatzgebiete.

## 2.5.2 Multipole als Ionenführungssystem

Wenn die Multipole als Ionenführungssystem Anwendung finden, dann ist es besonders wichtig, dass alle Ionen stabil und zuverlässig transmittiert werden.

In manchen Einsatzgebieten ist darüber hinaus eine adiabatische Führung zu gewährleisten. Für die Führung von verschiedenen Ionen ist besonders die eingesetzte Frequenz eine wichtige Größe, um den Bereich der geführten Teilchen bezüglich ihres  $m/z$ -Verhältnisses zu erhöhen.

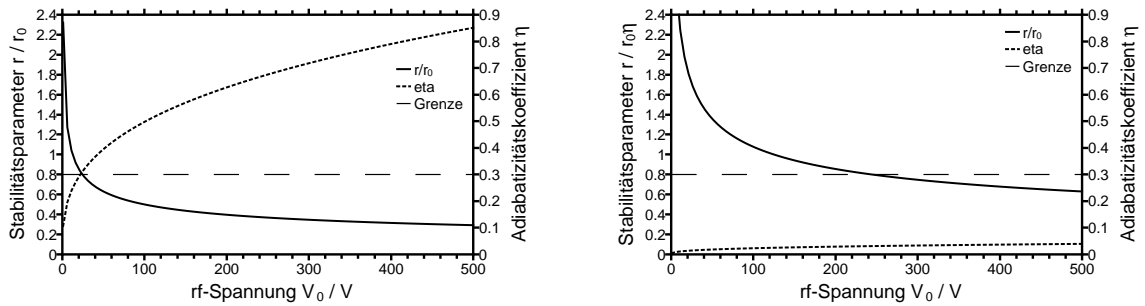
Die Beschreibung der Führung erfolgt über das Verhältnis  $\frac{r}{r_0}$  für die Stabilität der Trajektorien und den Adiabatzitätskoeffizienten  $\eta$  mit den folgenden Gleichungen:

$$\frac{r}{r_0}(f, V_0) = \left( \frac{4 \cdot E_{\max} \cdot m \cdot \Omega(f)^2 \cdot r_0^2}{q^2 \cdot V_0^2 \cdot n^2} \right)^{\frac{1}{2n-2}}, \quad (2.43)$$

$$\eta(f, V_0) = \frac{2 \cdot n(n-1) \cdot q \cdot V_0 \cdot \frac{r}{r_0}(f, V_0)^{n-2}}{m \cdot \Omega(f)^2 \cdot r_0^2}. \quad (2.44)$$

Die Minimalfrequenz lässt sich wiederum mittels Gleichung 2.45 berechnen.

$$f_{\min} = \frac{2n-2}{\pi \cdot r_0 \cdot \eta_{\max} \cdot \frac{r}{r_0 \max}} \cdot \sqrt{\frac{E_{\max}}{m}} \quad (2.45)$$



**Abbildung 2.13:** Es sind die Verläufe der Adiabazitätskoeffizienten  $\eta$  und Stabilitätsparameter  $\frac{r}{r_0}$  in Abhängigkeit von der rf-Spannung  $V_0$  für zwei verschiedene Frequenzen aufgetragen. Im linken Graphen wurde die Minimalfrequenz eingesetzt und im rechten Bild die zehnfache Frequenz. Allgemein sind beide Grafiken für einen Oktopol ( $r_0 = 6\text{mm}$ ) und  $H^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen mit einer maximalen Transversalenergie von  $0.5\text{eV}$  gültig - adaptiert von Franziska Unger<sup>[103]</sup>.

In Abbildung 2.13 sind die Verläufe der Adiabazitätskoeffizienten  $\eta$  und Stabilitätsparameter  $\frac{r}{r_0}$  in Abhängigkeit von der rf-Spannung  $V_0$  aufgetragen. Im linken Bild wurde die Minimalfrequenz der Wechselspannung für die Ionenführung und im rechten Graphen das Zehnfache der Minimalfrequenz angenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich durch die Änderung der Frequenz das Führungsverhalten des Oktopols verändert. Im linken Graphen gibt es genau einen Parametersatz für den die  $H^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen stabil und adiabatisch geführt werden, während im rechten Graphen ein kompletter Bereich zu erkennen ist, in dem beide Kurven unterhalb der entsprechenden Grenzwerte (gestrichelte Linie) verlaufen. Allerdings wird bei den Messbedingungen im rechten Bild eine höhere rf-Spannung benötigt, um die Führung zu gewährleisten.

### 2.5.3 Multipole als Masse-zu-Ladungsfilter

Wenn Multipole als Massenfiter Anwendung finden, dann geht es nicht darum möglichst alle Ionen eines breiten  $m/z$ -Bereiches zu führen. Es sollen gerade nur die Ionen eines möglichst genau bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses durch den Multipol transmittiert werden. Dies kann dadurch geschehen, dass an die Elektroden zusätzlich zur Wechselspannung noch eine Gleichspannung angelegt wird. In den häufigsten Fällen handelt es sich bei den Multipolen für diese Anwendung um Quadrupole. Ein Nachteil der Quadrupole als Massenanalysatoren gegenüber anderen Messprinzipien ist, dass immer nur Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses stabile Flugbahnen durch den Multipol besitzt. Alle anderen Ionen befinden sich auf instabilen Trajektorien und verlassen den Multipol zur Seite hin. Die Folge dieses Mechanismus ist, dass die unterschiedlichen Ionen nur nacheinander detektiert werden können und nicht nebeneinander wie in anderen Anwendungen.

Im Falle des Quadrupols verändert sich durch das Anlegen einer Gleichspannung auf die Elektroden das elektrische Feld wie folgt<sup>[103]</sup>:

$$\Phi = [U_0 + V_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t)] \frac{x^2 - y^2}{2 \cdot r_0^2} \quad (2.46)$$

$U_0 \hat{=}$  Amplitude der Gleichspannung;  $V_0 \hat{=}$  Amplitude der Wechselspannung.

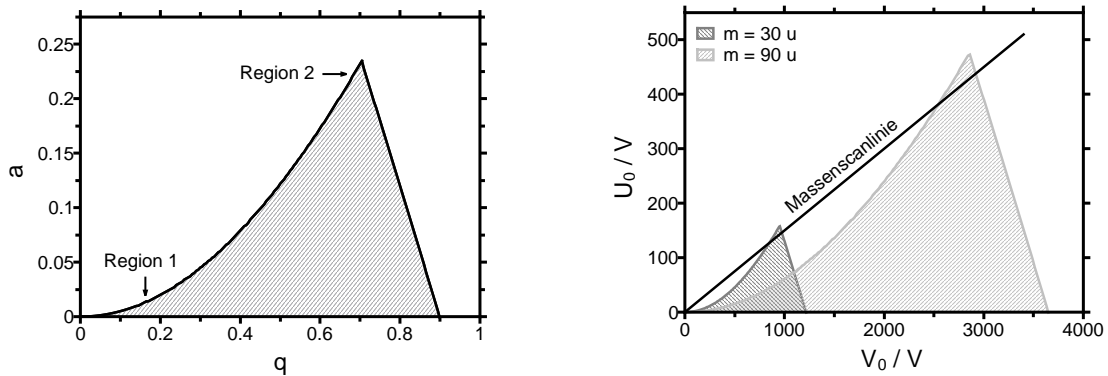
In Gleichung 2.46 ist die Ausrichtung der Elektroden bzw. des Koordinatensystems so gewählt, dass sich ein Paar der gegenüberliegenden Elektroden genau auf der x-Achse befindet und das andere auf der y-Achse. Die Folge davon ist, dass sich das elektrische Feld in Flugrichtung der Ionen entlang der z-Achse nicht ändert. Allerdings findet eine Ablenkung der Ionen in x- bzw. y-Richtung statt und die Kräfte können über die beiden Gleichungen 2.47 bestimmt werden:

$$\begin{aligned} F_x &= -[U_0 + V_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t)] \frac{e \cdot x}{r_0^2}, \\ F_y &= -[U_0 + V_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t)] \frac{e \cdot y}{r_0^2}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

$F_{x/y} \hat{=}$  Kraft entlang der x- bzw. y-Achse

Mittels verschiedener Gleichungen und Vereinfachungen können basierend auf diesem Ansatz die Mathieu-Differentialgleichungen<sup>[111]</sup> mit den zwei Variablen  $a_2$  und  $q_2$

aufgestellt werden. die Auftragung dieser zwei Variablen führt zu einem so genannten a-q-Stabilitätsdiagramm. Basierend auf den Lösungen der Differentialgleichungen lassen sich auch die Bereiche der stabilen, adiabatischen und gar keiner Führung der Ionen erkennen. Dabei ist zu beachten, dass der Parameter  $q_2$  mit dem Adiabazitätskoeffizienten  $\eta$  gleich zu setzen ist<sup>[103]</sup>.



**Abbildung 2.14:** Links Matthieu-Diagramm, wobei die beiden Parameter  $a$  und  $q$  aufgetragen sind. Rechts den Graphen mit Massenscanlinie für die  $m/z$ -Verhältnisse von  $m_1 = 30 \text{ u}$  und  $m_2 = 90 \text{ u}$  und der Umrechnung der Parameter in die entsprechende Gleich- und Wechselspannung ( $U_0$ - und  $V_0$ )<sup>[103]</sup>.

In Abbildung 2.14 sind zwei Matthieu-Diagramme zu sehen, die unterschiedliche Aspekte verdeutlichen sollen. Im linken Graphen sind verschiedene Regionen markiert, welche die unterschiedlichen Arten der Führung markieren. Region 1 ist der Bereich der adiabatischen Führung und eignet sich somit für den Einsatz des Quadrupols als Ionenführungssystem. Region 2 hingegen ist nicht mehr adiabatisch, aber enthält dafür einen Extrempunkt und eignet sich für die Massenseparation. Diese Tatsache ist in der rechten Abbildung verdeutlicht, in der die stabilen Führungsbereiche der Ionen für zwei verschiedene  $m/z$ -Verhältnisse aufgetragen sind. Zusätzlich ist die so genannte Massenscanlinie mit eingezeichnet. Sie fungiert als eine weitere Grenze und nur die Ionen, die oberhalb der Massenscanlinie stabile Trajektorien besitzen, werden geführt. Daraus ergibt sich, dass bei ganz bestimmten Paaren an Gleich- und Wechselspannung auch nur Ionen eines ganz bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses den Ausgang des Quadrupols erreichen.

#### 2.5.4 Multipole als Ionenfallen

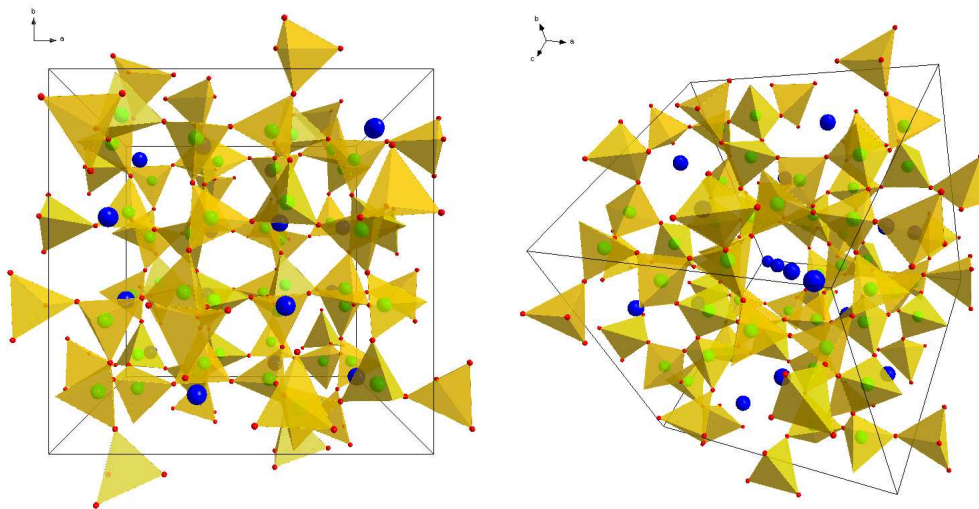
Als Ionenfallen werden häufiger Multipole mit sehr vielen Stabpaaren eingesetzt. Meist wird der 22-Pol als ein Beispiel für diese Anwendung genannt. Der Vorteil der hohen

Anzahl an Stäben pro Elektrode ist, dass der feldfreie Raum in dem Multipol deutlich größer wird und die Potentialwände einen deutlich steileren Anstieg besitzen (siehe Abbildung 2.12). Da der feldfreie Raum auch gleichzeitig das Speichervolumen darstellt, ist diese Größe sehr wichtig. Generell werden solche Ionenfallen meist so betrieben, dass von den Elektroden ein ganz normales  $rf$ -Feld ausgeht, aber zusätzlich dazu eine elektrostatische Linse am Eingang und am Ausgang so geschaltet wird, dass die Ionen im Multipol nicht herauskommen. Beim „Befüllen“ der Ionenfalle kann zusätzlich ein Feldgradient entlang der  $z$ -Achse im Multipol so angelegt werden, dass die Ionen in der Ionenfalle eine Verzögerung erfahren. In den Ionenfallen ist es möglich die Ionen stark abzukühlen und spektroskopisch zu untersuchen oder gezielte Reaktionen durchzuführen<sup>[51]</sup>.

## 2.6 Thermionische Emitter

Es gibt prinzipiell verschiedene Möglichkeiten Ionen zu erzeugen. Ein Teil der optischen Methoden sind in Kapitel 2.2 über REMPI behandelt bzw. erwähnt worden. Weitere grundlegende Möglichkeiten der Ionenerzeugung sind thermisch<sup>[112,113]</sup>, elektrisch<sup>[114]</sup> und auch chemisch<sup>[115]</sup>. In diesem Kapitel soll kurz ein thermisches Verfahren erläutert werden, das für die Messungen der absoluten Transmission eines Oktopols zum Einsatz kam. Thermionische Emitter sind auch schon in anderen Experimenten in der Arbeitsgruppe im Einsatz<sup>[116–118]</sup>.

Thermionische Emitter sind Materialien, die bei Erhitzung Ionen freisetzen. Die Art der Ionen, Anzahl und auch die benötigte Temperatur sind materialspezifische Größen. Das zugrunde liegende Prinzip der thermionischen Emission ist schon vor fast 300 Jahren erkannt worden. Damals wurde der Aufbau einer Spannung in der Umgebung von stark erhitzten Metallteilen beobachtet<sup>[119,120]</sup>. 1883 nutzte Edison den Effekt der thermionischen Emission für einen „Electrical Indicator“, den er sich patentieren ließ<sup>[121]</sup>. In den Zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts beschrieben Richardson und Dushman die thermionische Emission. Die daraus hervorgehende Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall, der Temperatur und dem Strom ist nach ihnen benannt<sup>[112,122]</sup>.



**Abbildung 2.15:** Struktur der Hochtemperaturmodifikation von Leucit entnommen aus der Masterarbeit von S. Schuld<sup>[116]</sup> mit den kristallografischen Daten aus einer Veröffentlichung<sup>[123]</sup>; in blau sind die  $K^+$ -Ionen dargestellt, rot  $O^{2-}$  und grün  $Al^{3+}/Si^{4+}$ , gelb die Koordinationspolyeder.

$$J_I = A_R \cdot T^2 \cdot e^{\frac{E_{Austritt}}{k_b \cdot T}} \quad (2.48)$$

$J_I \triangleq$  Stromdichte;  $A_R \triangleq$  Richardson-Konstante;  $T \triangleq$  Temperatur;  $E_{Austritt} \triangleq$  Austrittsarbeit;  $k_b \triangleq$  Boltzmann-Konstante

Eine Eigenschaft der für thermionische Emission geeigneten Materialien ist das Auftreten von Ionenkanälen im Festkörper. Diese Ionenkanäle sind in der rechten Darstellung der Abbildung 2.15 gut zu erkennen. Über diese Kanäle können Ionen an die Oberfläche des Materials gelangen und dort freigesetzt werden.

## 2.7 Hartree Fock

Neben den experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, kamen auch quantenchemische Rechnungen zum Einsatz.

Auf der Grundlage der Schrödingergleichung<sup>[124]</sup> (Gleichung 2.49) aus dem Jahre 1926 entwickelte sich in den letzten knapp 90 Jahren die theoretische Chemie<sup>[125,126]</sup>. Quantenmechanische Rechnungen sollen verschiedene Fragestellungen beantworten und so zum Verständnis der Strukturen und Prozesse beitragen. Langfristig ist die Hoffnung, dass die Theoretische Chemie mit ihren Ansätzen in der Lage ist korrekte Vorhersagen



zu liefern. Weiterhin könnte die theoretische Beschreibung Einblicke gewähren, die durch Experimente kaum bzw. gar nicht möglich sind.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.49)$$

$\hat{H} \triangleq$  Hamiltonoperator;  $\Psi \triangleq$  Gesamtwellenfunktion;  $E \triangleq$  Energie

Ein Beispiel ist die Geometrie eines Übergangszustandes zu berechnen, wobei mehrere sehr ähnliche existieren bzw. diese Zustände nur sehr kurz existieren. Die Schwierigkeit der quantenchemischen Berechnung von Atomen/Molekülen/Reaktionen liegt darin, die Wellenfunktion des Systems exakt zu kennen. Dies ist mit den heutigen Möglichkeiten nur für sehr spezielle Systeme möglich<sup>[125,126]</sup>.

Ein Grund dafür ist, dass die direkte Berechnung des Ortes von drei Teilchen, die sich gegenseitig beeinflussen, nicht möglich ist. Solche Systeme werden in aller Regel entweder durch Näherungen/Annahmen vereinfacht, oder iterativ gelöst. Bei der iterativen Lösung kann der Ansatz nur die mittleren Positionen angeben falls die Teilchen noch eine kinetische Energie besitzen.

Als eine der ersten Vereinfachungen für das Lösen von quantenmechanischen Gleichungen gilt die Born-Oppenheimer-Näherung aus dem Jahre 1927<sup>[127]</sup>.

$$\Psi = \Psi_{\text{Kern}} \cdot \Psi_{\text{Elektron}} \quad (2.50)$$

$\Psi_{\text{Kern}} \triangleq$  Wellenfunktion der Atomkerne;  $\Psi_{\text{Elektron}} \triangleq$  Wellenfunktion der Elektronen

In einem weiteren Schritt kann der Hamiltonoperator in die einzelnen Beiträge aufgetrennt werden.

$$\hat{H} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{T}_e \quad (2.51)$$

$\hat{V}_{ne/nn/ee} \triangleq$  elektrostatisches-Potential-Operator zwischen  $n$ =Kern und  $e$ =Elektron;  $\hat{T}_{n/3} \triangleq$  kinetische-Energie-Operator von  $n$ =Atomkern und  $e$ =Elektron

Als eine weitere Ableitung aus der Born-Oppenheimer-Näherung folgt die Annahme, dass die kinetische Energie der Atomkerne null beträgt, damit ist auch das elektro-

statische Potential zwischen den Atomkernen konstant. Damit vereinfacht sich der Hamiltonoperator zum elektronischen Hamiltonoperator.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{el} + \hat{V}_{nn} \\ \hat{H}_{el} &= \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e\end{aligned}\quad (2.52)$$

$\hat{H}_{el} \triangleq$  elektronischer Hamiltonoperator

Ähnlich zur Zerlegung des Hamiltonoperators in verschiedene Komponenten hat Hartree die Zerlegung der Gesamtwellenfunktion in ein Produkt von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen eingeführt<sup>[128]</sup>. Dieser Schritt ist sehr wichtig, weil damit die Koordinaten der einzelnen Elektronen unabhängig voneinander verändert werden können.

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdots \psi_n \quad (2.53)$$

$\psi_{1/2/3/n} \triangleq$  Ein-Elektronen-Wellenfunktion des Elektrons 1/2/3/n

Da die einzelnen Koordinaten der einzelnen Elektronen nun unabhängig voneinander verändert werden können, dies aber nicht der Realität entspricht (Pauliverbot in Kapitel 2.2) müssen noch verschiedene Randbedingungen beziehungsweise Gütekriterien Berücksichtigung finden. Zum Einen ist die Slater-Determinante zu nennen, zum Anderen das Variationstheorem.

Das Variationstheorem besagt, dass die aus einer (genäherten) Wellenfunktion errechnete Energie maximal so niedrig sein kann wie die der realen Wellenfunktion<sup>[129,130]</sup>.

$$\hat{H}\Psi \leq \hat{H}\Psi_{Test} \quad (2.54)$$

$\Psi_{Test} \triangleq$  Test-Gesamtwellenfunktion

Dem Pauliverbot liegt die Forderung nach der Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion zu Grunde<sup>[74]</sup>. Zur Realisierung dieser Bedingung wird die Gesamtwellenfunktion als eine Slaterdeterminante aufgestellt<sup>[131]</sup>. Zusätzlich findet eine Normierung der Wellenfunktion statt. Eine weitere Änderung ist, dass die Ein-Elektronen-Wellenfunktion durch jeweils eine Spinorbitalfunktion ersetzt wird.

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.55)$$

$$\psi_1(\tau) = \phi_1 \cdot \alpha(\omega) \quad (2.56)$$

$$\psi_2(\tau) = \phi_1 \cdot \beta(\omega) \quad (2.57)$$

$\psi_{1/2/3/n} \hat{=}$  Spinorbitalfunktion  $1/2/n$ ;  $(1/2/n) \hat{=}$  beschreibt das Elektron  $1/2/n$ ;  $\alpha(\omega)/\beta(\omega) \hat{=}$  Spinfunktion eines Elektrons mit Alpha- bzw. Betaspins

In einem weiteren Schritt können die Orbitalfunktionen gemäss des Roothaan-Hall- oder auch LCAO-Ansatzes<sup>[132,133]</sup> in Basisfunktionen zerlegt werden.

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \cdot \chi_{\mu} \quad (2.58)$$

$\chi \hat{=}$  Basisfunktion;  $c_i \hat{=}$  Koeffizient der Basisfunktion

Die Wahl der Basisfunktionen ist sehr wichtig für die Genauigkeit der quantenchemischen Rechnungen. Die Summe der, für eine Rechnung zur verfügungstehenden, Basisfunktionen heisst Basissatz, welche in Kapitel 2.8 erläutert werden.

Mit diesen Ansätzen ist zum Einen gewährleistet, dass jede „richtige“ Wellenfunktion die geforderte Antisymmetriebedingung erfüllt, und zum Anderen ist die Suche nach der realen Wellenfunktion erleichtert worden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass je nach gewählter Methode trotzdem niedrigere Energie als die realen Werte erhalten werden können. Die Ursache liegt in den Näherungen bei der Berechnung der Energien.

Für die iterative, genäherte Lösung der Schrödingergleichung mittels der Hartree-Fock-Methode ist es wichtig, den sogenannten Ein-Elektronenoperator aufzustellen. Mit Hilfe dieses Operators ist es möglich, die Kräfte eines einzelnen Elektrons im (gemittelten) Feld der anderen Elektronen zu berechnen. Der Ein-Elektronenoperator hat die folgenden Form:

$$\hat{h}_i = \hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{ne_i}. \quad (2.59)$$

Für das Lösen der Schrödingergleichung ist die Erfassung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung notwendig. Es gibt zwei prinzipielle Arten der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen. Die erste ist die klassische Coulombabstoßung<sup>[125,126,134]</sup>, die mit dem Operator  $\hat{J}$  berechnet wird. Diese tritt zwischen allen Elektronen auf. Die zweite Art der Wechselwirkung ist eine nichtklassische Wechselwirkung und ist im Pauli-Prinzip begründet. Es handelt sich um die so genannte Austausch-Wechselwirkung, die nur zwischen Elektronen gleichen Spins auftreten kann<sup>[125,126,134]</sup>.  $\hat{K}$  ist der zugehörige Operator.

$$\hat{J}_j = \left\langle \phi_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j(x_2) \right\rangle \quad (2.60)$$

$$\hat{K}_j |\phi_i(x_1)\rangle = \left\langle \phi_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i(x_2) \right\rangle |\phi_j(x_1)\rangle \quad (2.61)$$

$\hat{J} \triangleq$  Coulomboperator;  $r_{ij} \triangleq$  Abstand zwischen den Elektronen  $i$  und  $j$ ;  $\hat{K} \triangleq$  Austauschoperator

Mit Hilfe der eingeführten Operatoren kann letztendlich der Fockoperator<sup>[135]</sup> aufgestellt werden, der zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen genutzt wird.

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{N_{\text{Elektronen}}} J_j - K_j \quad (2.62)$$

$\hat{f}_i \triangleq$  Ein-Elektronen-Fockoperator für das Elektron  $i$

Damit ergibt sich die Hartree-Fock-Energie wie folgt:

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^{N_{\text{Elektronen}}} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{\text{Elektronen}}} J_{ij} - K_{ij} + V_{nn}, \quad (2.63)$$

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{f}_i | \phi_i \rangle = \hat{h}_i + \sum_j^{N_{\text{Elektronen}}} J_{ij} - K_{ij}, \quad (2.64)$$

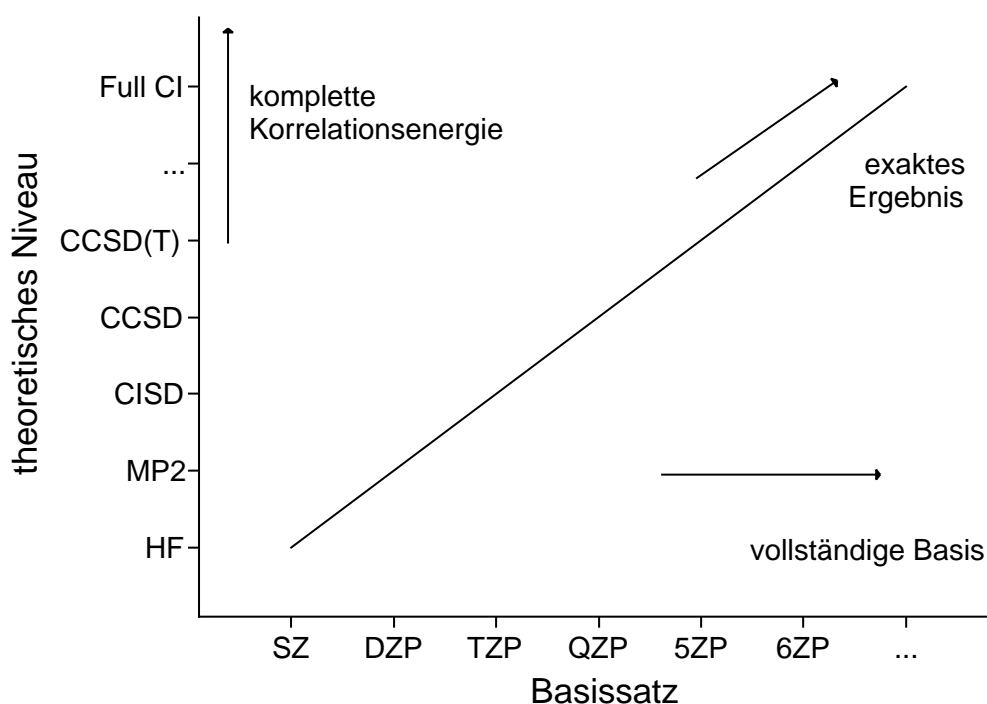
$\epsilon_i \triangleq$  Energie des Orbitals  $i$ .

Die Hartree-Fock-Methode kann mit ausreichend großem Basissatz etwa 99% der Energie von Atomen/Molekülen erfassen. Das Problem ist aber, dass das letzte fehlende Prozent immer noch einen sehr großen Energiebetrag darstellt und für die möglichst genaue Berechnung von Atomen, Molekülen und vor allem Reaktionen sehr wichtig ist.

Deswegen findet in dem nächsten Kapitel die Vorstellung zweier post-Hartree-Fock-Methoden statt. Eine weitere Möglichkeit, die Genauigkeit von quantenmechanischen Rechnungen zu erhöhen, ist die Vergrößerung/Verbesserung des Basissatzes.

## 2.8 Basissätze

In Abbildung 2.16 ist eine schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Größe des Basissatzes, dem eingesetzten theoretischen Niveau und der Qualität des Ergebnisses gezeigt. Dabei ist zu erwähnen, dass auch der Rechenaufwand in der Richtung der Qualität des Ergebnisses mit ansteigt. Single Zeta bedeutet das pro Orbital genau eine Funktion für die Beschreibung verwendet wird. Im DZP-Basisatz werden zwei Funktionen pro Orbital verwendet und zusätzlich existieren noch Polarisationsfunktionen. Die höheren theoretischen Niveaus sind in Kapitel 2.9 erläutert. Die „exakte“ Energie bezieht sich auf die reale Energie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und ohne relativistische Effekte.



**Abbildung 2.16:** Übersicht von verschiedenen Basissätzen und theoretischen Methoden in Bezug auf die Erfassung der Korrelationsenergie, adaptiert nach<sup>[126]</sup>. Verwendete Abkürzungen: HF  $\hat{=}$  Hartree Fock, MP2  $\hat{=}$  Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung, CID  $\hat{=}$  Configuration Interaction mit Doubles, CCSD  $\hat{=}$  Coupled Cluster mit Singles und Doubles, CCSD(T)  $\hat{=}$  Coupled Cluster mit Singles und Doubles und den Triples über Störungsrechnungen, SZ  $\hat{=}$  Single Zeta, DZP  $\hat{=}$  Double Zeta plus Polarization, TZP  $\hat{=}$  triple zeta plus polarization, QZP  $\hat{=}$  quadruple zeta plus polarization und 5ZP  $\hat{=}$  quintuple zeta plus polarization

Die Basisfunktionen stellen im allgemeinen die Grundlage für die quantenmechanischen Berechnungen dar. Sie definieren den möglichen Aufenthaltsbereich der Elektronen. Um die Beschreibung der Aufenthaltsräume der Elektronen weiter zu verbessern, wurde der Ansatz entwickelt, mehrere Funktionen zu kombinieren. So entstanden die Double Zeta Basissätze. In diesem Ansatz werden stets zwei Funktionen benutzt, um ein Elektron darzustellen. Die nächste Verbesserungsstufe entstand durch den Triple Zeta Basissatz mit drei Funktionen pro Orbital, der Quadrupel Zeta Basissatz mit vier und so weiter. Allerdings gilt selbst für die HF-Methode, dass die Rechenzeit proportional zur Größe des verwendeten Basissatzes hoch vier ist. In den fortgeschrittenen Methoden steigt der Exponent bis zu neun an<sup>[126]</sup>.

Eine weitere Entwicklung war die Ergänzung der Basissätze um Polarisationsfunktionen. Mit Hilfe solcher Funktionen können besonders gut schwach gebundene Elektronen oder auch negativ geladene Teilchen beschrieben werden. Zusätzlich sind die Polarisationsfunktionen in der Lage, die Eigenschaften der Wellenfunktionen in größerer Entfernung vom Atomkern zu beschreiben. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn zum Beispiel die Polarisierbarkeit oder andere nicht rein energetische Größen berechnet werden sollen.

Eine Reduktion des Rechenbedarfs kann durch die Verwendung von split valence Basissätzen erfolgen. Dabei wird die Anzahl der Funktionen pro Orbital von der Lage des Orbitals bestimmt. Die äußersten Orbitale benutzen die volle Anzahl von Funktionen, während für die Beschreibung der inneren Schalen nur eine reduzierte Anzahl von Funktionen zur Verfügung steht. Die Veränderungen der darunter liegenden Schalen im Verlauf einer Reaktion ist so gering, dass die reduzierte Anzahl von Funktionen ausreicht.

Eine andere Entwicklung ist der Frozen Core- bzw. Effective Core Potential-(ECP)-Ansatz<sup>[126,136]</sup>. Im Frozen Core-Vorgehen werden die innersten Funktionen einmal optimiert und dann eingefroren/nicht mehr verändert und somit der Rechenaufwand reduziert. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Effective Core Potential-Methode dazu, dass die innersten Schalen mit dem Atomkern zu einem einzigen Potential zusammengefasst werden. Dieses effektive Kernpotential umfasst dann direkt den Atomkern plus die innersten Schalen. Zur Aufstellung solcher Basissätze mit ECPs bedarf es hoch genauer Rechnungen. Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass bei der Berechnung

des Basissatzes relativistische Effekte meist berücksichtigt werden und damit in die nicht-relativistischen Rechnungen mit einfließen.

## 2.9 Post-Hartree Fock-Methoden

Das etwa eine fehlende Prozent der Hartree-Fock-Energie zu realen, nicht-relativistischen Energie ist die Korrelationsenergie<sup>[137]</sup>. Eben jene beschreibt die Wechselwirkung (Korrelation) der Elektronen untereinander. Diese Wechselwirkung berücksichtigt die HF-Methode nur genähert. Eine der Näherungen ist, dass nur von einer Slater-Determinante ausgegangen wird um das System zu beschreiben. Die Konsequenz davon ist, dass nur eine Zuordnung der Elektronen zu spezifischen Orbitalen berücksichtigt wird - also nur ein Zustand. Diese Vorgehensweise wird auch als Single-Reference-Ansatz bezeichnet<sup>[134]</sup>. Statische Korrelation ist der Teil der Korrelationsenergie, der durch Wechsel des Systems zu anderen elektronischen Zustandsbesetzungen entsteht. Das System befindet sich zum größten Teil der Zeit im elektronischen Grundzustand, aber zu einem kleinen Teil auch in einem energetisch angeregten.

Im Gegensatz dazu gibt es die dynamische Korrelation. Damit wird das eher spontane Ausweichen von zwei Elektronen voreinander bezeichnet. Das kann dadurch geschehen, dass ein Elektron ein höheres, nicht voll besetztes Orbital populierte. Es handelt sich in dem Fall quasi um eine Anregung des Elektrons. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in dem höheren Orbital ist zwar recht gering, aber ungleich null.

Die beiden Teile der Korrelationsenergien zu berechnen kostet sehr viel Rechenzeit und ist daher selten in vollem Umfang eine Option. Deswegen wurden verschiedene Verfahren entwickelt wie Møller-Plesset-Störungstheorie, Coupled-Cluster oder Complete Active Space Self Consistent Field. Diese Methoden können zumindest Teile der Korrelationsenergie besser nähern als HF bzw. für kleine Systeme vollständig erfassen.

### 2.9.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

In der Störungstheorie wird davon ausgegangen, dass es eine exakte Lösung und eine reale Lösung gibt. Diese sind durch die Störung miteinander verknüpft. Wenn der Unterschied zwischen den beiden Lösungen klein genug ist, dann kann die Störung mittels einer Taylorreihenentwicklung genähert werden<sup>[125,126]</sup>.

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 \dots \quad (2.65)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 \dots \quad (2.66)$$

$W \triangleq$  Korrekturterm gesamt bzw. 1./2./3. Ordnung;  $\lambda^n \triangleq$  Störparameter der  $n$ . Ordnung, nach<sup>[126]</sup>

Durch das Einsetzen der „gestörten“ Größen in die Schrödingergleichung entsteht folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') (\lambda^0 \cdot \Psi_0 + \lambda^1 \cdot \Psi_1 + \lambda^2 \cdot \Psi_2 + \dots) \\ &= (\lambda^0 \cdot W_0 + \lambda^1 \cdot W_1 + \lambda^2 \cdot W_2 + \dots) (\lambda^0 \cdot \Psi_0 + \lambda^1 \cdot \Psi_1 + \lambda^2 \cdot \Psi_2 + \dots), \end{aligned} \quad (2.67)$$

$W \triangleq$  Korrekturterm gesamt bzw. 1./2./3. Ordnung.

Im Anschluß können die Terme, die zu einer Ordnung der Störung gehören, sortiert werden, so dass sich ein allgemeiner Ausdruck ableiten lässt.

$$\lambda^n : \quad \hat{H}_0 \Psi_n + \hat{H}' \Psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n W_i \cdot \Psi_{n-1} \quad (2.68)$$

Dank der sogenannten Umkehrregel, gilt auch allgemein folgender Zusammenhang für die Störungsrechnungen:

$$W_n = \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_{n-1} \rangle. \quad (2.69)$$

Basierend auf dieser Regel und der Kenntnis der niedrigeren Ordnungen lassen sich noch höhere Störungsordnungen berechnen. Es ist möglich mit der gestörten Wellenfunktion  $n$ . Ordnung die Energie der Störung  $(2n + 1)$ . Ordnung zu erfassen.

$$W_{2n+1} = \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_n \rangle - \sum_{k,l=0}^n W_{2n+1-k-l} \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle \quad (2.70)$$

Nach weiteren Umformungen kann ein Ausdruck für die Energie der Störung der zweiten Ordnung erhalten werden:



$$W_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \quad (2.71)$$

An Hand von Gleichung 2.71 kann zum Einen werden, dass die Energie der Störung 2. Ordnung aus dem gestörten Hamiltonoperator und einer gestörten Wellefunktion berechnet wird. In Gleichung 2.71 ist unter dem Bruchstrich die Differenz der beteiligten Orbitale aufgeführt. Dabei handelt es sich stets um ein besetztes Orbital und ein unbesetztes Orbital. Falls der Energieunterschied zu klein ist, dann wird der Term für diese Anregung überproportional groß und verschlechtert das Ergebnis der Rechnung. Dieser Fall tritt häufig bei Atomen bzw. Verbindungen mit einer kleinen HOMO-LUMO-Lücke auf und ist bei der Anwendung des Verfahren zu berücksichtigen.

Da die Wahl des ungestörten Hamiltonoperators noch nicht getroffen wurde, handelte es sich bis jetzt um die allgemeine Störungstheorie. Die Güte des Störoperators ist entscheidend für die Energieberechnung und somit auch die Anwendbarkeit der Methode. Im Falle der Møller-Plesset-Störungstheorie wird der Fockoperator gewählt<sup>[138]</sup>.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_{\text{Elektronen}}} \hat{f}_i = \sum_{i=1}^{N_{\text{Elektronen}}} \left[ \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N_{\text{Elektronen}}} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] = \sum_{i=1}^{N_{\text{Elektronen}}} \hat{h}_i + 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (2.72)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = V_{ee} - 2 \langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (2.73)$$

$\hat{V}_{ee} \triangleq$  exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung;  $\langle \hat{V}_{ee} \rangle \triangleq$  Elektron-Elektron-Wechselwirkung im zeitlichen Mittel

Aus den Gleichungen 2.72 und 2.73 leiten sich die Energien der verschiedenen Störungsgrade nach der Møller-Plesset-Theorie ab. Dabei steht MP0 für die Energie nullter Ordnung der Störung, MP1 für die Energie der Störung erster Ordnung und MP2 für die Energie nach der Møller-Plesset-Theorie zweiten Störungsgrades<sup>[139]</sup>.

$$\text{MP0 : } E(\text{MP0}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Elektronen}}} \epsilon_j \quad (2.74)$$

$$\text{MP1 : } E(\text{MP1}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Elektronen}}} \epsilon_j - \langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (2.75)$$

$$\text{MP2 : } E(\text{MP2}) = E(\text{MP1}) + \sum_{i < j}^{\text{besetzt}} \sum_{a < b}^{\text{unbesetzt}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle - \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.76)$$

Ein Nachteil der Störungstheorien und damit auch des Møller-Plesset-Verfahrens ist, dass das Variationstheorem für sie nicht gilt. Dies bedeutet, dass die errechnete Energie niedriger sein kann, als der wirkliche Wert.

### 2.9.2 Coupled Cluster

Coupled Cluster ist ein Ansatz, der ebenfalls explizit die Anregung einzelner Elektronen berücksichtigt<sup>[140]</sup>. Coupled Cluster ist größenkonsistent. Dies bedeutet, dass bei z. B. einer Assoziations- oder Dissoziationsreaktion durch das Entfernen bzw. Hinzufügen von Atomen aus einem Molekül kein systematischer Fehler entsteht. Die Idee (auch im Vergleich zur Störungstheorie) besteht darin, nur Anregungen einer bestimmten Art zu berücksichtigen, aber dafür so häufig wie möglich. Im Vergleich dazu die Störungstheorie, bei der die Ordnung über die Summe der Anregung entscheidet.

Das bedeutet, dass bei z. B. bei einer Dissoziationsreaktion von AB zu A und B und einer Betrachtung von nur den Singles diese auf der Edukt- und Produktseite im gleichen Umfang betrachtet werden. Bei CCS werden für das Molekül folgende Fälle berücksichtigt: keine Anregung, Einfachanregung von A, Einfachanregung von B oder Einfachanregung von A und B. In den Produkten hingegen jeweils keine Anregung oder Einfachanregung.

In der Coupled Cluster-Methode wird ein Anregungsoperator<sup>[125,126,134,140]</sup> definiert, der die verschiedenen Grade der Anregungen beinhaltet.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{N_{\text{Elektronen}}}, \quad (2.77)$$

$$\hat{T}_{1/2/3/N_{\text{Elektronen}}} \triangleq \text{CC-Anregungsoperator für Singles/Doubles/Triples/usw. .}$$

Dabei haben die einzelnen Anregungsoperatoren die folgende Form:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 \Phi_0 &= \sum_i^{\text{besetzt}} \sum_a^{\text{unbesetzt}} t_i^a \Phi_i^a \\ \hat{T}_2 \Phi_0 &= \sum_{i < j}^{\text{besetzt}} \sum_{a < b}^{\text{unbesetzt}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad . \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$t_i \triangleq \text{Koeffizient für die Anregung, auch Amplituden genannt}$$

Die Wellenfunktion für die Coupled Cluster-Methode lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned}\Psi_{CC} &= e^{\hat{T}} \Phi_0 \\ e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \quad .\end{aligned}\tag{2.79}$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 2.77 in den exponentiellen Operator und anschließendes Umsortieren der Terme lässt sich folgender, nach Anregung sortierter, Ausdruck erhalten. Dabei stehen die Klammern immer für eine Stufe beginnend mit Grundwellenfunktion, einfach angeregt, zweifach angeregt, usw. .

$$e^{\hat{T}} = (1) + (\hat{T}_1) + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3\right) + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4\right) + \dots\tag{2.80}$$

Da aber auch Coupled Cluster ein viel zu aufwendiges Verfahren ist um es vollständig anzuwenden, muss es an einer bestimmten Stelle der Methode abgebrochen werden. Gleichung 2.77 ist die Stelle, an der meist das Verfahren abgebrochen wird. Aus der resultierenden Gleichung für den exponentiellen Anregungsoperator geht die Größenkonsistenz hervor. Die Energie nach dem Coupled Cluster-Ansatz berechnet sich über die folgende Gleichung:

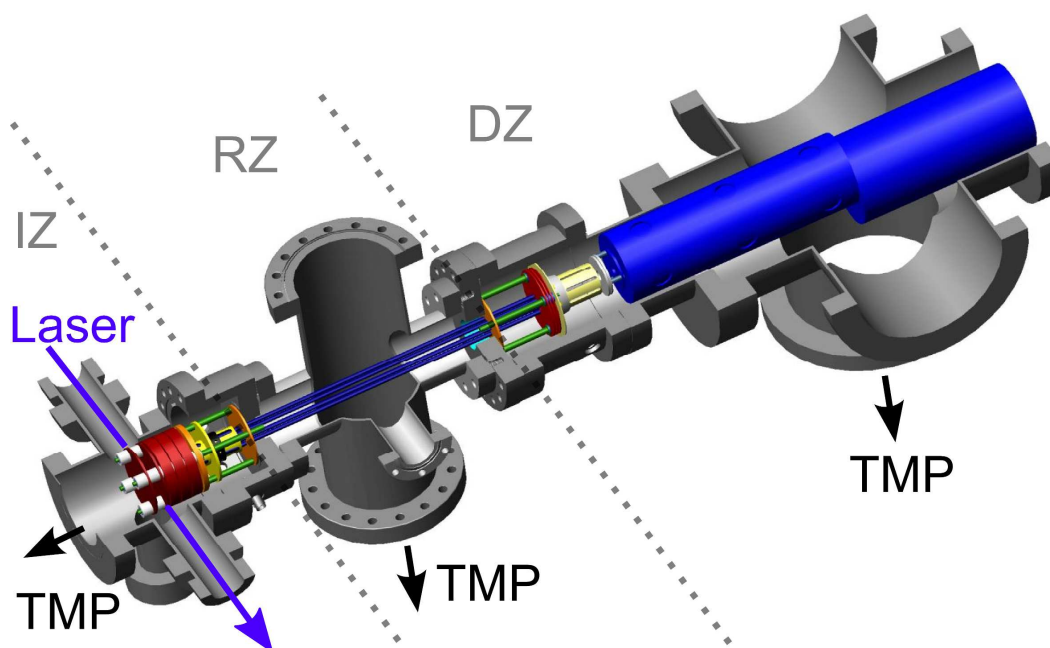
$$E_{CC} = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} e^{\hat{T}} \right| \Phi_0 \right\rangle.\tag{2.81}$$

Die in dieser Arbeit verwendete Methode CCSD(T) ist ein Hybridverfahren aus dem Coupled Cluster-Ansatz und der Møller-Plesset-Störungstheorie. Dabei werden die Single- und Double-Anregungen mit Hilfe von Coupled Cluster berechnet, aber die Triple-Anregung mittels der Störungstheorie. Eine Besonderheit dieses Hybridverfahrens ist, dass für die Berechnungen in dem Störungsteil aber nicht die Störparameter  $\lambda$ , sondern die Amplituden der CCSD-Rechnung verwendet werden.



### 3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel soll zunächst die Beschreibung des ursprünglichen Experimentes stattfinden. Im anschließenden Unterkapitel befindet sich ein Überblick über das Lasersystem, bevor in Abschnitt 3.2 die Apparatur und in Kapitel 3.3 deren Umbau behandelt wird.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der ursprünglichen Apparatur<sup>[103]</sup> mit  
TMP  $\hat{=}$  Turbomolekularpumpe; IZ  $\hat{=}$  Ionisationskammer; RZ  $\hat{=}$  Reaktionskammer;  
DZ  $\hat{=}$  Detektionskammer

Begonnen wird mit einem kurzen Überblick über die wichtigsten Eckdaten der Apparatur, bevor im Anschluß die einzelnen Teilbereiche mit ihren Komponenten genauer vorgestellt werden. Das Äußere der Apparatur besteht nahezu komplett aus Edelstahl und ist für das Hochvakuum ausgelegt. Um dieses Vakuum zu erzeugen sind drei Turbomolekularpumpen in unterschiedlichen Bereichen der Apparatur verbaut, wobei alle drei Turbomolekularpumpen mit der gleichen Vorpumpe betrieben werden. An der Apparatur befinden sich Gaseinlässe in zwei verschiedenen Zonen um die Reaktionsgase

einlassen zu können. Zur Überprüfung des Druckes sind vier Druckmessköpfe auf der Hochvakuumseite und zwei Messköpfe im Vorvakuumbereich verbaut. Im Vorderen Teil befinden sich zwei Laserfenster, damit die Laserpulse durch die Apparatur geführt werden können. Nachdem die Laserpulse die Ionisationszone durchquert haben, wird mittels eines Pyrodetektors die Energie gemessen. Zur Führung der erzeugten Ionen befinden sich im Inneren der Apparatur mehrere Arten von Ionenführungssystemen. Die Detektion der Ionen erfolgt über ein Quadrupol-Massenspektrometer.

Die Apparatur war in seiner anfänglichen Konfiguration schon aufgebaut und ist in den Doktorarbeiten von Franziska Unger<sup>[103]</sup> und Lisa Paetow<sup>[76]</sup> beschrieben.

## 3.1 Lasersystem

Das Lasersystem für dieses Experiment muss in der Lage sein Lichtpulse mit einer hohen spektroskopischen Auflösung, Pulsenergien größer als 80  $\mu\text{J}$  und variable Wellenlängen zwischen 243.6 und 243.0 nm zu erzeugen. Dies wird mittels einer Kombination eines Nd:YAG-Feststofflasers (Continuum Surelite I-10) und eines Farbstofflasers (RadiantDyes, Narrowscan) erreicht. In beiden Lasern sind jeweils noch BBO-Kristalle zur Frequenzverdopplung bzw. Frequenzverdreifung verbaut. Durch die Kombination dieser beiden Laser und die Wahl einer geeigneten Farbstofflösung für den zweiten Laser kann das System Lichtpulse der geforderten Spezifikationen liefern. Für dieses Experiment wurde eine Lösung von 0.6 g Coumarin 102 in 1 L Ethanol gewählt, wobei die Konzentration etwas variiert worden ist, wenn im Wellenlängenbereich von 240 bis 236 nm gearbeitet wurde.

### 3.1.1 Nd:YAG-Feststofflaser

Der Feststofflaser der Firma Surelite liefert Lichtpulse der Wellenlänge 1065 nm, die dem Emissionsübergang im Nd:YAG-Stab (Neodydym:Yttriumaluminiumgranat) entsprechen. Die Anregung des Lasermaterials erfolgt durch eine Blitzlampe. Diese Blitzlampe besitzt ein sehr breitbandiges Spektrum, welches die Nd:YAG-Matrix anregen kann und zu einer Besetzungsinversion im Lasermaterial führt. Die Blitzlampe ist parallel zum Nd:YAG-Stab angeordnet, wodurch eine möglichst große Oberfläche des Materials bestrahlt wird. Außerdem werden möglichst wenig Photonen der Blitzlampe

pe in die Richtung der emittierten Laserphotonen ausgestrahlt. Zur Maximierung der Effizienz des Pumpens mittels der Blitzlampe ist der umgebende Zylinder von innen verspiegelt.

Zur Erhöhung der Intensität des emittierten Laserlichts ist im Laser eine Güteschaltung mittels einer Pockelszelle verbaut (= Q-Switch). Dabei handelt es sich um einen Kristall, der durch das Anlegen einer Spannung seine Transmissionseigenschaften ändert. In diesem Fall wird die Veränderung der Polarisationsrichtung des Laserlichtes ausgenutzt. Ist keine Spannung an den Kristall angelegt so, können die spontan emittierten Photonen den Resonator des Lasers nicht durchqueren, da sie die falsche Polarisation besitzen. Dadurch kann die stimulierte Emission der Photonen nahezu vollständig unterdrückt und die Anregung des Lasermaterials zu höheren Graden der Besetzungsinversion stattfinden. Wenn eine ausreichend große Spannung an die Pockelszelle angelegt wird, ändert sich deren Verhalten und sie dreht die Polarisation der Lichtpulse. In diesem Zustand ist es möglich, dass die Laserpulse die beiden zueinander gekreuzt ausgerichteten Polarisatoren durchqueren können und es zur Ausbildung einer stehenden Welle im Resonator kommt. Wichtige Qualitätseigenschaften einer Pockelszelle sind daher die Anstiegszeiten bzw. Abfallzeiten beim Schalten der Spannung, so wie das Kontrastverhältnis der Schaltung.

Das allgemeine Prinzip von Lasern ist bereits im Theoriekapitel 2.1 vorgestellt worden. An dieser Stelle wird noch auf die Frequenzverdopplung<sup>[141]</sup> mittels eines Kristalls eingegangen. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann aus den Photonen der Wellenlänge 1064 nm Licht der Wellenlänge von 532 nm erzeugt werden. Entsprechend ergeben sich durch Frequenzverdreifachung 355 nm. Eine solche Frequenzverdreifachung wird mit den emittierten Photonen des Nd:YAG-Laser im Experiment durchgeführt. Durch die Erzeugung der höheren Harmonischen erfolgt allerdings eine Reduzierung der Intensität der Strahlung um mehr als den entsprechenden Faktor drei bei der Frequenzverdreifachung. Die Effizienz der Frequenzvervielfachung ist vor allem auch von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel auf den Kristall abhängig. Die Frequenzvervielfachung ist ein Phänomen der nichtlinearen Optik und beruht auf der Tatsache, dass bei sehr hohen Photonendichten und damit sehr starken Feldern die Eigenschaften wie Polarisation andere Abhängigkeiten zeigen. Daraus ergibt sich auch, dass es einen unteren Schwellwert für die Strahlungsintensität für den Prozess gibt.

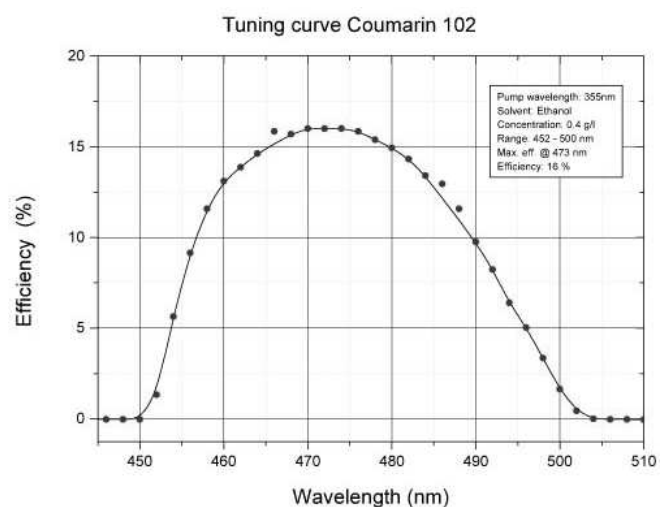
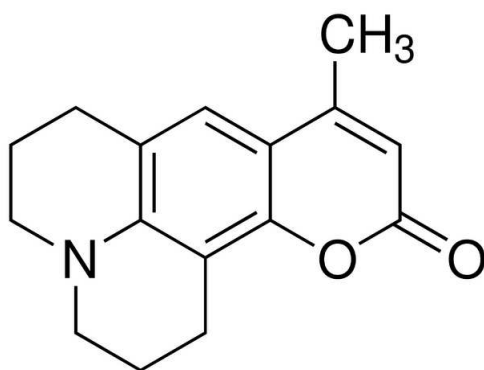
$$P = \epsilon_0 \cdot \chi_1 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi_2 \cdot \vec{E}^2 + \epsilon_0 \cdot \chi_3 \cdot \vec{E}^3 + \dots = \epsilon_0 \sum_i \chi_i \cdot \vec{E}^i \quad (3.1)$$

$P \triangleq$  Polarisierbarkeit;  $\epsilon_0 \triangleq$  elektrische Feldkonstante;  $\chi \triangleq$  dielektrische Suzeptibilität

Terme höheren Ordnung der dielektrischen Suzeptibilität führen zur Abweichung von dem linearen Verhalten und ermöglichen somit die Frequenzvervielfachung.

### 3.1.2 Farbstofflaser

Der oben beschriebene Nd:YAG-Feststofflaser kann sehr energiereiche (bis zu 140 mJ pro Puls bei 355 nm) 10 ns lange Einzellichtpulse mit einer 10 Hertz Repetitionsrate erzeugen. Dabei ist er allerdings auf ein bestimmte Wellenlängen durch Fundamentale und Frequenzverdopplung/-Verdreifachung derselbigen festgelegt. Mit dem Feststofflaser kann somit kein kontinuierliches Wellenlängenspektrum aufgenommen werden. Deshalb findet ein Farbstofflaser im Lasersystem Verwendung. Dieser ist durchstimmbar, d. h., dass er in einem gewissen Wellenlängenbereich (etwa 20 nm) Licht einer beliebigen Wellenlänge aussenden kann. Durch eine Veränderung der Farbstofflösung sind auch andere Wellenlängenbereiche zugänglich, wobei neben der Variation des Farbstoffes auch die Veränderung des Lösungsmittel und der Konzentration möglich sind<sup>[142,143]</sup>. Die erstgenannte Option bietet sicherlich die größte Veränderungsmöglichkeit, während die beiden letzten Varianten nur kleine Verschiebungen zu erreichen sind.

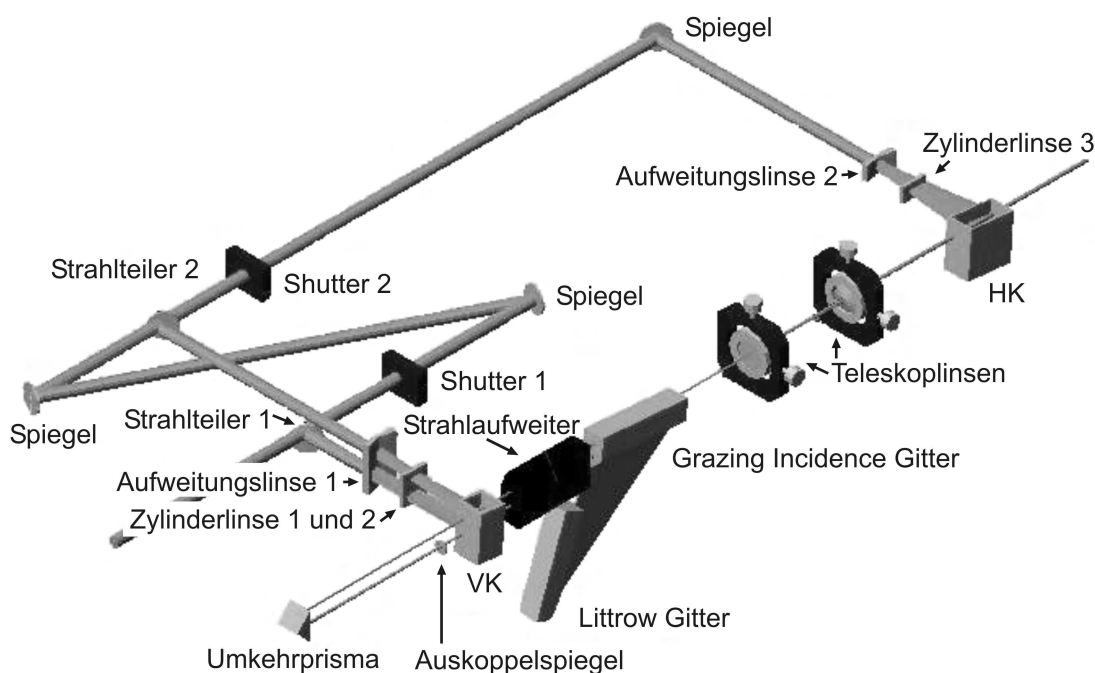


**Abbildung 3.2:** Auf der linken Seite ist die Molekülformel von Coumarin 102<sup>[144]</sup> und auf der rechten Seite das Emissionsspektrum von Coumarin 102 in Ethanol (0.4g/L) gezeigt<sup>[145]</sup>.



In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten kam ein Narrowscanlaser der Firma Radiant Dyes zum Einsatz. Der Nd:YAG-Laser regte die Farbstoffmoleküle an und ermöglichte die gepulste Aussendung von Lichtwellen aus den Farbstofflaser. In dieser Arbeit kam stets eine ethanolische Lösung des Coumarins 102 zum Einsatz. Das Coumarin 102 Molekül nebst einem Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Der Aufbau des Narrowscan-Farbstofflasers<sup>[146]</sup> ist in Abbildung 3.3 grafisch dargestellt. Das Laserlicht des Nd:YAG-Feststofflasers trifft auf einen Strahlteiler, der etwa 10% der Strahlung reflektiert und 90% transmittiert. Die reflektierten Photonen werden mit einer Zylinderlinse auf die erste Farbstoffküvette fokussiert. Die Farbstoffküvetten sind Bestandteil eines Farbstoffkreislaufes in dem kontinuierlich die Farbstofflösung zirkuliert. Die erste Küvette wird Oszillator- und Vorverstärkerküvette genannt. Durch die 10% des Pumplaserlichtes in der Küvette kommt es zur Anregung der Farbstoffmoleküle und spontanen Emission von Photonen.



**Abbildung 3.3:** Schematischer Strahlengang im Narrowscanfarbstofflaser<sup>[146]</sup>.

Die Küvette selbst ist Bestandteil des Resonators, der durch einen Auskoppelspiegel, einen Strahlaufweiter, ein Littrow-Gitter und einen Abstimmspiegel komplettiert wird. Wenn die spontan emittierten Photonen eine geeignete Ausbreitungsrichtung besitzen, dann durchlaufen sie den Resonator mehrfach. Es kommt zu Interferenzerscheinungen

und alle Photonen, für welche die Länge des Resonators nicht ein ganzzahliges Vielfaches ihrer Wellenlänge darstellt werden ausgelöscht. Zusätzlich wird bei jedem Umlauf des Photons im Resonator die Farbstoffküvette zweimal durchquert, in der stimulierte Emission statt finden kann.

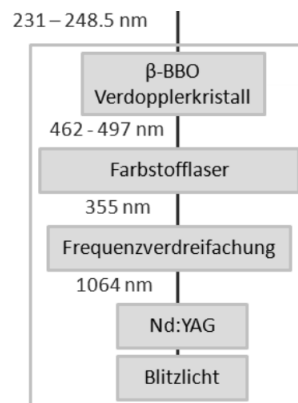
Mittels der stimulierten Emission werden diese Photonen verstärkt, so dass ein Laserpuls erzeugt wird. Die Auskopplung des Laserlichtes aus dem Resonator erfolgt über den Auskoppelspiegel. Der Strahlengang verläuft über die Brewsterplatten und ein Turningprisma erneut durch die Oszillator- und Vorverstärkerküvette, allerdings auf einer anderen Höhe. In der Zwischenzeit sind die transmittierten 90% des Pumplaserlichtes dem Strahlengang gefolgt, wurden auch höhenversetzt, und treffen erneut auf einen Strahlteiler. An diesem werden weitere etwa 10% reflektiert und die restlichen 80% der ursprünglichen Pumplaserstrahlung transmittiert. Diese zweiten 10% des Pumplichtes durchlaufen ebenfalls eine Zylinderlinse mit dem Fokuspunkt in der ersten Farbstoffküvette. Dort treffen das Pumplaserlicht und der Oszillatorstrahl im 90°-Winkel aufeinander. Während der Pumpstrahl die Besetzungsinversion der Farbstoffmoleküle erzeugt, können die Photonen des Oszillatorstrahls eine stimulierte Emission auslösen. Daher kommt auch der zweite Name der Küvette, da eine Vorverstärkung des Laserstrahls stattfindet.

Dieser vorverstärkte Laserstrahl durchläuft zwei Teleskoplinsen, durch die er etwas aufgeweitet wird, bevor in der zweiten Farbstoffküvette mit den restlichen 80% des Pumplaserlichtes die Hauptverstärkung erfolgt. Dabei gilt es zu beachten, dass in diesem zweiten Kreislauf der Farbstoff eine Konzentration aufweist, die nur ein Drittel des ersten Kreislaufes ist.

An dieser Stelle besitzt das emittierte Laserlicht bei Verwendung von Coumarin 102 in Ethanol eine Wellenlänge zwischen 497 und 462 nm - je nachdem wie die Position des Gitters eingestellt ist. Da für das Experiment diese Wellenlänge zu groß ist, wird auch an dieser Stelle ein BBO-Kristall (Betabariumborat) zur Frequenzverdopplung eingesetzt um den Wellenlängenbereich auf 248.5 bis 231 nm zu verkürzen.

Zur Abtrennung der Fundamentalen von der zweiten Harmonischen nach dem BBO-Kristall wird eine Pellin-Bocca-Prismenanordnung eingesetzt. In diesem Modul wird ausgenutzt, dass die Brechungsindizes wellenlängenabhängig sind und somit die verschiedenen Wellenlängen räumlich voneinander getrennt werden. Mittels einer einfachen Blende kann somit nur die zweite Harmonische die Prismenanordnung passieren.

Aus diesen verschiedenen Komponenten besteht das Lasersystem, das in Abbildung 3.4 noch einmal mit seinen wichtigsten Eigenschaften dargestellt ist.



**Abbildung 3.4:** Überblick über das Lasersystem, adaptiert nach<sup>[147]</sup>.

Die Energie der Laserpulse wird mit einem Pyrodetektors gemessen. Dieser wandelt die Energie in eine Spannung um, die an einem Oszilloskop angezeigt und ausgelesen werden kann. Der Anstieg des Signals fand vor dem Einbau der MCS-Karte als Triggersignal Verwendung. Nach dem Einbau der Multichannelscalar-Karte (MCS) im Messaufbau integriert worden ist, erfüllt das Q-Switchsignal diese Funktion.

Die Umrechnung des Pyrometersignals in die Laserenergie erfolgt über den Zusammenhang:

$$E_{\text{Laser}} = \frac{U_{\text{pyro,max}} \cdot S}{244.3 \text{ V} \cdot \text{J}^{-1}}, \quad (3.2)$$

$E_{\text{Laser}} \triangleq$  maximale Laserenergie;  $U_{\text{pyro,max}} \triangleq$  maximale Spannung am Pyrodetektorausgang;  
 $S \triangleq$  Wellenlängenfaktor.

Für die Wellenlänge von 243 nm wird der angegebene Korrekturfaktor  $S(248 \text{ nm}) = 0.71$  verwendet<sup>[148]</sup>. Die maximale gemessene Spannung am Pyrodetektor betrug 52 mV, die nach Gleichung 3.2 der Energie von 151  $\mu\text{J}$  entspricht. Sobald der gemessene Spannungswert 5 mV (15  $\mu\text{J}$ ) oder weniger betragen hat, fand ein Wechsel der Farbstofflösung statt.

## 3.2 Apparatur

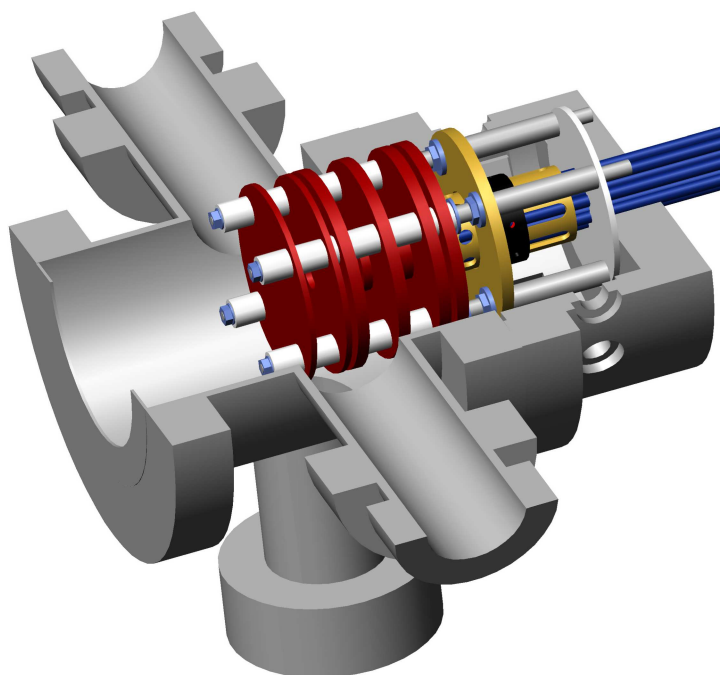
Im ersten Teil der Arbeit wurde die von Franziska Unger<sup>[103]</sup> und Lisa Paetow<sup>[76]</sup> aufgebaute Hochvakuumapparatur unverändert genutzt. Im Anschluss erfolgten zwei

größere Modifikationen. Da wäre zum Einen die Umstellung der Detektion des Ionensignals zu nennen und zum Anderen die Veränderung der Ionisationszone. Bei Letzterem fand der Austausch des Linsensystems gegen einen weiteren linearen Oktopol statt.

In Abbildung 3.1 ist eine Übersicht mit den verschiedenen Zonen der ursprünglichen Apparatur dargestellt. Im Anschluss an die Beschreibung dieser Konstruktion erfolgt die Erläuterung der Umbaumaßnahmen in Unterkapitel 3.3.

### 3.2.1 Ionisationskammer

Damit der Laserstrahl durch die Ionisationskammer geführt werden kann, sind zwei Laserfenster verbaut. Nach dem Durchtritt durch die Ionisationskammer treffen die Laserphotonen auf einen Pyrodetektor, der zur Bestimmung der Laserenergie pro Puls eingesetzt wird. Das zu ionisierende Molekül unter Verwendung eines effusiven Gaseinlasses in die Kammer injiziert.



**Abbildung 3.5:** AutoCad-Darstellung der Ionisationskammer mit den verschiedenen Linsen (rot) - beginnend von links: L1, L2, E1, E2, E3 und 8in, dem linearen Oktopol (blau) und der Druckstufe (Weiß).

In der Ionisationszone erfolgt anschließend die Erzeugung der Ionen durch die Laserpulse. Nach der Ionisation werden die geladenen Teilchen mittels eines elektrischen Feldes in Richtung Detektor beschleunigt. Dabei ist das Feld zwischen der

L1-Linse und der L2-Linse homogen und linear. Zur Gewährleistung eines möglichst homogenen Felds kommen Netze auf den Öffnungen der Linsen zum Einsatz. Diese sollen Felddurchgriffe verhindern. Des Weiteren wird über das Beschleunigungsfeld zwischen L1 und L2 die kinetische Energie der Ionen eingestellt.

In Flugrichtung der Ionen befindet sich hinter der L2-Linse eine Einzellinse bestehend aus drei Linsen, wobei die erste und dritte Linse das gleiche Potential besitzen. Die Einzellinse dient der Fokussierung des Ionenstrahls in den linearen Oktopol. Direkt vor dem Oktopol ist eine Eingangslinse vorhanden, welche standardmässig auf 0 V liegt und die vorderen Linsen vom  $rf$ -Feld des Oktopols abschirmen soll. In der Ionisationskammer befinden sich auch die ersten fünf Zentimeter des linearen Oktopols. An der Grenze der Ionisationskammer zur folgenden Reaktionskammer befindet sich eine Druckstufe. An der Ionisationskammer ist eine Turbopumpe (Alcatel 5150) und ein Druckmessgerät verbaut. Dadurch kann der Druck in der Kammer in erster Näherung unabhängig von der Nachbarkammer eingestellt werden.

Es gilt aber zu beachten, dass die Druckstufe keine 100%ige Trennung der Ionisationskammer von der Reaktionskammer gewährleistet. Des Weiteren ist der eingesetzte Druckmesskopf gasartabhängig und muss somit kalibriert werden. Darauf wird in dem Abschnitt 3.2.2 genauer eingegangen.

Wichtig ist die genaue Positionierung des Strahlengangs im elektrischen Feld zwischen der L1- und L2-Linse. Gemäß der folgenden Gleichung, hat der Abstand einen bedeutenden Einfluss auf die kinetische Energie der Teilchen.

$$E_{kin} = U \cdot d \quad (3.3)$$

$E_{kin} \triangleq$  Energie;  $U \triangleq$  Potential des Felds;  $d \triangleq$  Strecke des (durchlaufenden) Felds

Die genaue Lage des Laserstrahlengangs durch die Apparatur wird mit zwei dichromatischen Umlenkspiegeln zwischen Farbstofflaser und Pyrodetektor eingestellt. Eine weitere Beeinflussung der Laserstrahlung findet durch eine Fokuslinse vor der Apparatur statt. Dabei wurde eine Brennweite von  $f = 30$  cm gewählt, damit das Fokalvolumen nicht zu klein wird.

Bei einem zu kleinen Fokalvolumen und entsprechend hoher Laserpulsenergie würden viele Ionen auf einem sehr kleinen Raum entstehen und die Wechselwirkung zwischen diesen positiv geladenen Teilchen hätten eine Verbreiterung der kinetischen

Energieverteilung zur Folge. Idealerweise hängt diese nur von der Temperatur des Gases (Raumtemperatur - entspricht rund 38 meV) ab. Athenstädt hat im Rahmen seiner Doktorarbeit gezeigt, dass mit dem Fokolvolumen einer 30 cm-Linse diese kritische Ionendichte erst bei etwa 1000 Ionen pro Laserpuls erreicht wird<sup>[149]</sup>.

### 3.2.2 Reaktionskammer

In der Reaktionskammer findet die zu untersuchende Stoßreaktion statt. Durch die komplette Reaktionskammer verläuft der lineare Oktopol, so dass über die 25 cm Länge die Führung der Ionen gewährleistet ist. Die Reaktionszone ist durch jeweils eine Druckstufe von der Nachbarzone abgetrennt und befindet sich im Inneren des linearen Oktopols. Die Druckstufen sollen gewährleisten, dass die Reaktionsstrecke wohl definiert ist. Der Druck wird in der Reaktionszone so gewählt, dass Einzelstoßbedingungen herrschen. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht aus dem einströmenden Reaktionsgas und dem durch die Turbopumpe abgepumpten Gas ein.

Zur Überprüfung und Quantifizierung des Drucks ist auch in dieser Kammer ein Druckmesskopf verbaut. Der Druckmesskopf ist baugleich zu dem in der Ionisationskammer. Zur Kalibration der beiden gasartabhängigen Messköpfe kommt ein dritter Druckmesskopf zum Einsatz. Bei diesem handelt es sich um ein kapazitives Druckmessgerät (Baratron IKS).

Dieses Druckmessgerät arbeitet gasartunabhängig, allerdings ist der Messbereich relativ eingeschränkt. Außerdem stören Wechselfeldspannungsfelder wie die des Oktopols die Druckmessung. Daher findet die Kalibration der gasartabhängigen Druckmessköpfe im ausgeschalteten Zustand der *rf*-Elektronik statt. Mit Hilfe des dabei ermittelten Kalibrationsfaktors lassen sich während der Messung zu den Wirkungsquerschnitten die gemessenen Drücke in reale Drücke umrechnen. Die Ergebnisse von zwei Druckkalibrationen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Dabei sind auf der linken Seite die Ergebnisse für  $HCl$  und rechts  $H_2$  abgebildet.

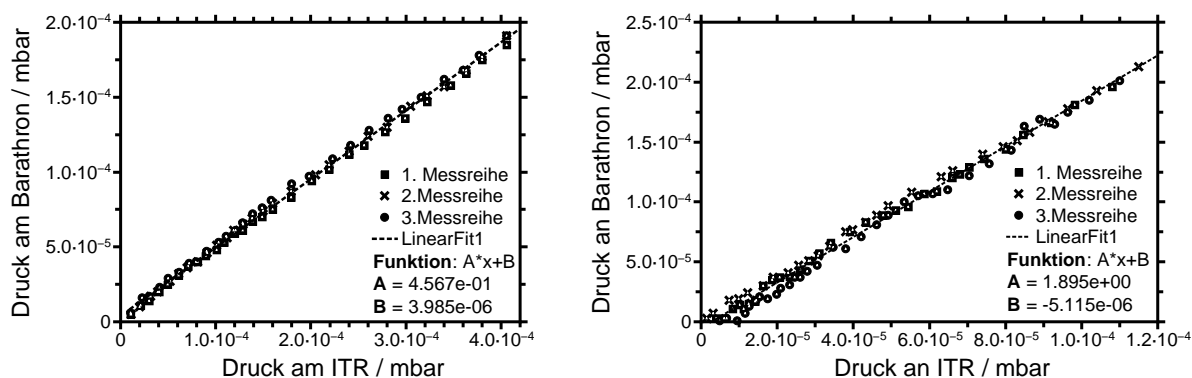


Abbildung 3.6: Druckkalibration für HCl-Gas (links) und rechts für H<sub>2</sub>.

Der lineare Oktopol, der den Hauptbestandteil der Reaktionskammer bildet, reicht jeweils 5 cm in die Ionisations- bzw. Detektionskammer hinein. Dies soll dazu dienen, dass die Ionen beim Eintreten in die Reaktionszone eine stabile Flugbahn besitzen bzw. die Produktionen die Reaktionszone auf einer stabilen Flugbahn verlassen. Dies gilt insbesondere für die gebildeten Produktionen, da sie sich noch mindestens 5 cm lang im Oktopolfeld bewegen. In dieser Zeit sollte das *rf*-Feld des linearen Oktopols in der Lage sein die Flugbahn der gebildeten Ionen dahingehend zu beeinflussen, dass sie sicher in Richtung Detektor geführt werden.

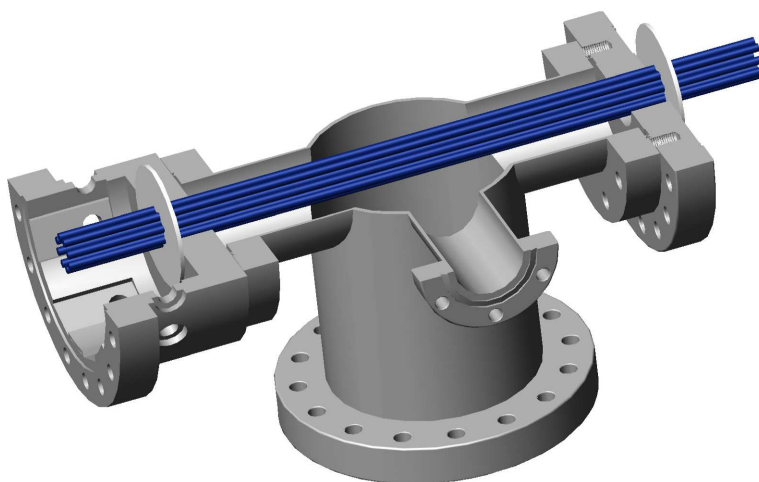


Abbildung 3.7: AutoCad-Darstellung der Reaktionskammer mit beiden Druckstufen (weiß) und dem linearen Oktopol (blau).

Für eine Abschätzung, ob die erforderlichen Einzelstoßbedingungen erfüllt werden, ist die Berechnung der mittleren freien Weglänge notwendig. Diese erfolgt über die Stoßtheorie, Geschwindigkeitsverteilung und allgemeine Gasgleichung. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\lambda_{\text{Ion}} = \frac{\bar{v}}{z}, \quad (3.4)$$

$\lambda_{\text{Ion}} \hat{=}$  mittlere freie Weglänge;  $\bar{v} \hat{=}$  mittlere Geschwindigkeit;  $z \hat{=}$  Stoßfrequenz.

Diese Betrachtung erfolgt unter Verwendung der statistischen Mittelwerte von den Teilchen. Da allerdings mehr als zehntausend Eduktionen pro Messpunkt erfasst worden sind, ist diese Betrachtung gerechtfertigt. Die Stoßfrequenz für ein sich bewegendes Ion mit einem näherungsweise ruhendem Molekül lässt sich mittels Gleichung 3.5 berechnen.

$$z = \frac{\sigma \cdot \bar{v} \cdot N}{V} \quad (3.5)$$

$N \hat{=}$  Teilchenzahl;  $V \hat{=}$  Volumen

Die Teilchenzahldichte  $N/V$  kann über die allgemeine Gasgleichung ermittelt werden.

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (3.6)$$

$p \hat{=}$  Druck;  $k_B \hat{=}$  Boltzmannkonstante;  $T \hat{=}$  Temperatur

Durch das Einsetzen der Gleichung 3.6 in 3.5 ergibt sich Gleichung 3.7:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sigma \cdot p}. \quad (3.7)$$

**Tabelle 3.1:** Mittlere freie Weglängen der Ionen für ausgewählte Wirkungsquerschnitte für HCl und H<sub>2</sub>;  $\sigma$  in Å<sup>2</sup>; Drücke in mPa; mittlere freie Weglängen in m.

$\sigma / \text{Å}^2$	HCl			H <sub>2</sub>		
	p = 1.7 mPa	p = 3.7 mPa	p = 5.7 mPa	p = 5.5 mPa	p = 7.5 mPa	p = 9.5 mPa
200	1.210	0.556	0.361	0.374	0.274	0.217
180	1.345	0.618	0.401	0.416	0.305	0.241
160	1.513	0.695	0.451	0.468	0.343	0.271
100	2.420	1.112	0.722	0.748	0.549	0.433
20	12.101	5.560	3.609	3.741	2.743	2.166
10	24.202	11.120	7.218	7.483	5.487	4.332
5	48.404	22.240	14.436	14.966	10.974	8.663
2	121.011	55.599	36.091	37.414	27.435	21.658

Bei den Werten in Tabelle 3.1 ist zu beachten, dass stets beim mittleren Druck (HCl: p = 3.7 mPa, H<sub>2</sub>: p = 7.5 mPa) gemessen worden ist. Für das Reaktionssystem mit Was-

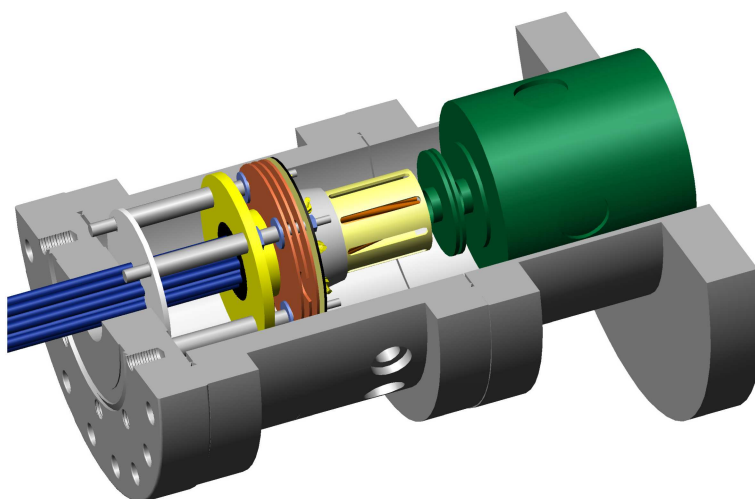


serstoff als Stoßpartner ist die mittlere freie Weglänge (0.274 m) fast genauso lang, wie die Reaktionszone (0.250 m) für den Fall, dass  $\sigma$  200 Å<sup>2</sup> beträgt. Dieser Umstand beruht auf den unerwartet hohen Wirkungsquerschnitten. Mittels dem Langevin-Giamousis-Stevenson-Modell<sup>[6]</sup> wurden für die niedrigsten Stoßenergien nur Werte um die 62 Å<sup>2</sup> erwartet ( $HCl : E_{cm} = 0.2 \text{ eV} \rightarrow \sigma_L = 61.1 \text{ Å}^2$ ,  $H_2 : E_{cm} = 0.06 \text{ eV} \rightarrow \sigma_L = 62.3 \text{ Å}^2$ ).

### 3.2.3 Detektionskammer

In der Detektionskammer werden die Ionen in ein kommerzielles Quadrupol-Massenspektrometer ( $\hat{=}$ QMS) überführt. Nach dem linearen Oktopol der Reaktionszone fliegen die Ionen durch die drei Transferlinsen in der Detektionskammer. Im normalen Messbetrieb erfolgt die Beschleunigung der Ionen durch diese drei Linsen. Allerdings ist es möglich sie auch für retarding-field Messungen zu benutzen.

Hinter den drei Transferlinsen befindet sich der zweite Oktopol. Dieser Oktopol ist allerdings konisch anstatt linear und auch nur fünf Zentimeter lang. Die Aufgabe dieses Oktopols ist die Ionen in den Eingang des QMS zu fokussieren, da dieser kleiner ist, als der Durchmesser des linearen Oktopols. Der Eingang des QMS besteht aus drei Linsen, die der weiteren Beschleunigung und Fokussierung der Ionen dienen. Eine schematische Darstellung der Detektionskammer ist in Abbildung 3.8 zu finden.

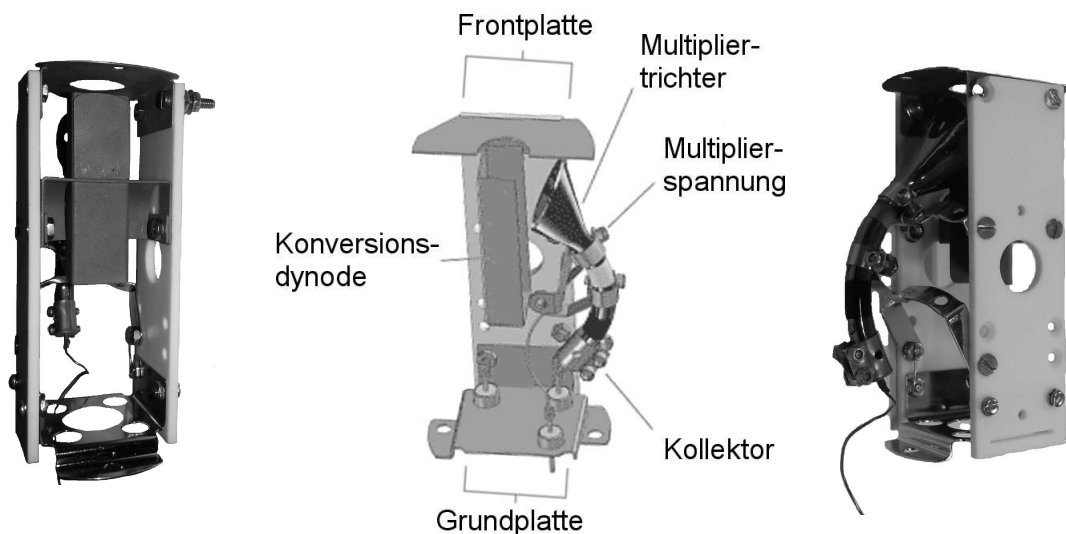


**Abbildung 3.8:** AutoCad-Darstellung der Detektionskammer mit linearen Oktopol (blau), den Transferlinsen (orange) und dem QMS (grün).

Zusätzlich zu den Komponenten für die Ionenführung befindet sich an der Detektionskammer eine Turbomolekularpumpe und ein Heißkathodendruckmesskopf. Im QMS ist ein Channeltron als Detektor verbaut, das nicht bei hohen Drücken ( $p \geq 2.5 \cdot 10^{-5}$

mbar) betrieben werden darf. Diese Limitierung resultiert aus der empfindlichen Oberfläche des Channeltrons. Bei dem Auftreffen der Ionen auf die Oberfläche werden Elektronen aus dem Material gelöst. Bei einer zu hohen Belastung besteht das Risiko der Zerstörung des Channeltrons.

Die herausgeschlagenen Elektronen erfahren durch ein graduelles Potential eine Beschleunigung zum Ende des Channeltrons, wobei sie unterwegs mehrfach mit den Wänden des Channeltrons kollidieren und weitere Elektronen freisetzen. Das Prinzip ist äquivalent zu anderen Elektronenvervielfachern, wie z.B. Multikanalplatten. Das Channeltron unterliegt auch dem so genannten Massendefekt, also dass schwere Ionen eine andere Anzahl von Elektronen erzeugen als leichte. Dieser Fehler kann aber sehr stark reduziert werden durch den Einsatz einer Konversionsdynode<sup>[150]</sup>. Dabei handelt es sich um eine Elektrode unmittelbar vor dem Eingang ins Channeltron, auf welche die Ionen aufschlagen und Elektronen freisetzen. Diese Elektronen werden anschließend im Channeltron verstärkt.



**Abbildung 3.9:** Darstellung eines Channeltrons mit einer schematischen Zeichnung in der mittleren Darstellung<sup>[151]</sup>.

Das Channeltron ist nicht massenspezifisch, zusätzlich gibt es in diesem Experiment keinen definierten Anfangszeitpunkt und -Ort für die Produktionen. Deshalb arbeitet das QMS in diesem Experiment als Massenfiter und transmittiert nur die Ionen eines bestimmten Massen-zu-Ladungsverhältnisses. Dies führt jedoch dazu, dass alle Spezies nur einzeln und damit nacheinander detektiert werden können.

### 3.3 Umbau

Im Laufe dieser Arbeit sind zwei größere Veränderungen an dem experimentellen Aufbau erfolgt. Der Erste ist während eines von mir betreuten Forschungspraktikums von Sven Hiestermann begonnen worden. Dabei ging es um die Methode der Detektion<sup>[152]</sup>. Das Ziel dieser Modifikation war die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Das verwendete Channeltron kann sowohl im analogen, als auch zählenden Modus betrieben werden. Allerdings waren der eingesetzte Verstärker und das Oszilloskop nicht schnell genug um die Signale zeitlich aufzulösen. Aus diesem Grund erfolgte der Einbau einer Multichannelscaler-Messkarte ( $\hat{=}$  MCS) in den PC. Diese Einsteckkarte besitzt eine Zeitauflösung von bis zu einer Nanosekunde<sup>[153]</sup> und sollte sowohl das Oszilloskop, wie auch den Verstärker ersetzen.

Die zweite Umbaumaßnahme betraf die Ionisationszone mit dem Ziel den zugänglichen Messbereich bezüglich der Stoßenergie zu erweitern. Eine Erhöhung der Sammlungseffizienz in der Ionisationszone sollte ebenfalls erreicht werden. Dahingehend wurde das Linsensystem in der Ionisationszone gegen einen zweiten linearen Oktopol ausgetauscht.

Die beiden Modifikationen sollen in den nächsten beiden Unterkapiteln genauer vorgestellt werden.

#### 3.3.1 MCS-Karte

Die Multichannelscalerkarte P788-2 der Firma Fastec besitzt in der verwendeten Ausführung neben einem Eingang für das Triggersignal noch zwei Signaleingänge<sup>[154]</sup>. Die Signalerfassungsrate beträgt 1 GHz, so dass jede Nanosekunde ein Messwert aufgenommen werden kann.

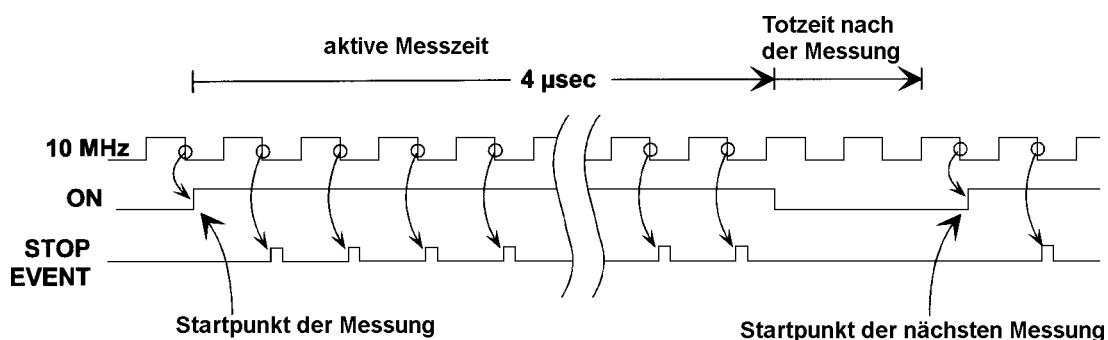
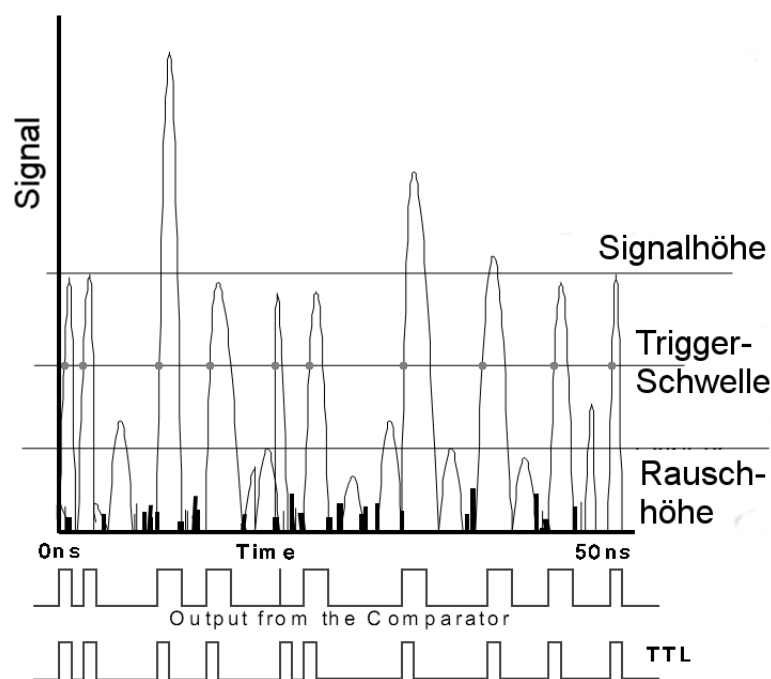


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Funktionsweise der MCS-Karte<sup>[154]</sup>.

Während für die Messung der Wirkungsquerschnitte die Auflösung der Flugzeit keine relevante Messgröße darstellt, so ist sie wichtig für die Detektionsmethode<sup>[152,154]</sup>. Die MCS-Karte triggert allgemein auf Änderungen im Spannungssignal, die einen bestimmten Spannungswert kreuzen. Sowohl die Art der Flanke (positiv oder negativ), als auch der Spannungswert sind einstellbar. Dabei gilt zu beachten, dass es egal ist wie hoch bzw. tief die Spannung am Signaleingang steigt/fällt, da nur die Kreuzungspunkte mit dem richtigen Vorzeichen des Gradienten gezählt werden. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Es gibt verschiedene Betriebsmodi (kontinuierlich, sequenziell, Start-Stopp) der MCS-Karte<sup>[153]</sup>. Im dargestellten Beispiel ist eine bestimmte Messzeit für die Aufzeichnung von Stoppsignalen (= Messsignalen) nach dem Triggerpuls eingestellt (Start-Stopp). In diesem Modus wird die Karte auch in dem Experiment betrieben.



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung der Verarbeitung des Eingangssignals in der MCS-Karte<sup>[155]</sup>.

Ein weiterer Parameter für den Aufbau des Experimentes ist die Pulsbreite der einzelnen Signale. Der Grund dafür ist, dass lediglich die Flanken der Signale zur Detektion genutzt werden, vorausgesetzt die Signalthöhen reichen aus, um die Triggerschwellen zu überwinden. Das Channeltron liefert Signalbreiten von etwa 20 ns bei Anstiegszeiten von 3-5 ns. Die Auflösung der MCS-Karte ist deutlich besser. Daher sollte die MCS-Karte alle Signale des Channeltrons erfassen, solange sich nicht zwei Pulse ge-

genseitig überlagern. Da es sich nicht um Rechtecksignale handelt ist eine Möglichkeit die Triggerschwelle auf 90% der Signalhöhe einzustellen, so dass die Chance einer Überlagerung reduziert wird.

Eine Überschlagsrechnung soll veranschaulichen wie kritisch diese Einstellungen sind. Die Messzeit pro Laserpuls ist auf 2 ms eingestellt, allerdings kommen die Ionen in diesem Zeitraum nicht gleichmäßig verteilt an. Die Annahme ist, dass die meisten Ionen innerhalb von etwa 400  $\mu\text{s}$  den Detektor erreichen. Die Breite eines Ionensignals soll die oben erwähnten 20 ns betragen. Das bedeutet, dass wenn alle Ionen nacheinander den Detektor erreichen sollten idealerweise 20 000 Ionen pro Laserpuls detektiert werden könnten. Genau diese gleichmässige Verteilung wird aber real nicht existieren und diese Rechnung kann somit nur zur Abschätzung einer maximalen Obergrenze dienen.

Bei einer Druckabhängigkeitsmessung wurden bei einem sehr hohen Druck in der Ionisationskammer etwa 3 Millionen Ionen in 2 000 Laserpulsen gemessen. Das ergibt rund 1 500 Ionen pro Laserschuss und ist deutlich unterhalb der Zahl, die in der vorhergehenden Rechnung als Obergrenze abgeschätzt worden ist.

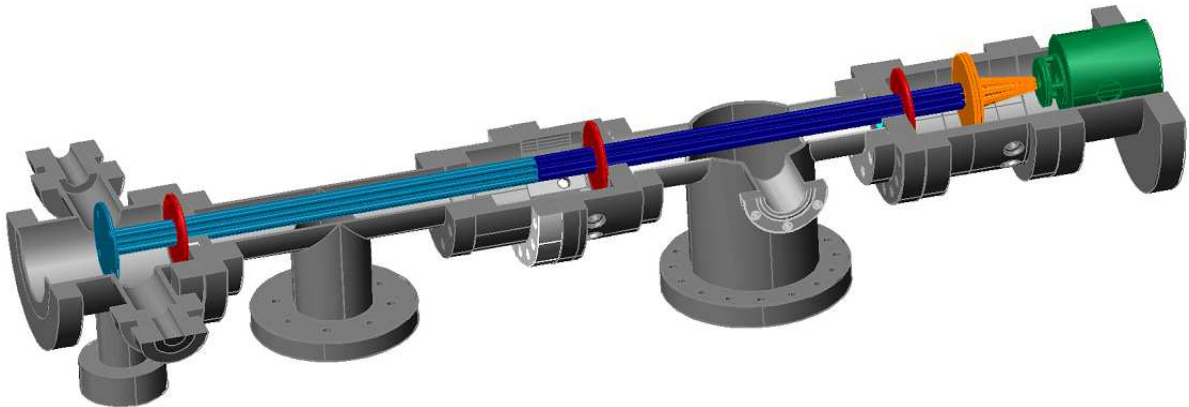
Während der Durchführung der Bachelorarbeit von Sebastian Schmidt hat sich herausgestellt, dass die MCS-Karte eine Triggeramplitude von 25 mV benötigt, um die Signale reproduzierbar zu detektieren<sup>[156]</sup>. Die Signale des Channeltrons sind in aller Regel nicht so hoch. Deshalb wurde der Aufbau dahin gehend verändert, dass ein Pulsverstärker zwischengeschaltet worden ist<sup>[155]</sup>. Dieser besitzt eine Repetitionsrate von größer 50 MHz, was Zeitabständen kleiner 20 ns entspricht. Des Weiteren erzeugt der Pulsverstärker TTL-Signale von 4 V mit einer Breite von 10 ns. Damit ist dieser Verstärker für den Messaufbau geeignet und verstärkt die Channeltronsignale soweit, dass die MCS-Karte diese zuverlässig detektieren kann. Dabei verschlechtert sich die Zeitauflösung des Experimentes nicht. Der Vorteil der Nutzung der MCS-Karte liegt in der Verbesserung des Signal zu Rauschverhältnisses und ermöglicht somit die zuverlässige Detektion von einer niedrigen Anzahl an Ionen.

#### 3.3.2 Umbau der Ionisationszone

Die zweite größere Umbaumaßnahme betraf die Ionisationszone der Apparatur. In diesem Schritt fand der Austausch diverser elektrostatischer Linsen gegen einen zweiten linearen Oktopol in der Ionisationskammer statt. Außerdem wurde auch eine

zusätzliche Kammer zwischen die Ionisationszone und die Reaktionszone eingefügt, um als weitere Druckstufe zu fungieren. Diese sollte auch die Diffusion des Reaktionsgases in die Ionisationskammer reduzieren.

Die Umbaumaßnahme wurde zusammen mit Franziska Unger geplant und durchgeführt. Die ersten Testmessungen erfolgten während der Bachelorarbeit von Tamara Felber<sup>[157]</sup>.



**Abbildung 3.12:** AutoCad-Zeichnung der umgebauten Apparatur; hellblau der neue lineare Oktopol und L1-Linse, dunkelblau der alte lineare Oktopol, rot die Druckstufen, orange das Transfersystem (Transferlinsen T1 bis T3 + konischen Oktopol) und grün Anfang des QMS.

Der neue lineare Oktopol stellt eine exakte Kopie des schon vorhandenen linearen Oktopols dar und ist somit ebenfalls 35 cm lang. Er besteht aus acht Stäben mit 4 mm Durchmesser, die gleichmäßig angeordnet auf einem Kreis mit einem Radius von 8 mm liegen. Es wurde auf eine elektrostatische Linse zwischen den beiden linearen Oktopolen verzichtet, um das Ineinandergreifen der beiden Wechselfelder zu ermöglichen. Dies soll den Übergang der Ionen aus dem ersten linearen Oktopol in den Zweiten erleichtern und stellt gerade bei niedrigen Geschwindigkeiten der Ionen einen Vorteil dar.

Als eine weitere Modifikation des Aufbaus ist die Verwendung eines neuen Frequenzgenerators zu nennen. Dieser steuert beide Oktopole gleichzeitig an und die Verstärker sind baugleich zueinander. Auch die Anpassschaltungen wurden von Norbert Frommknecht so weit es möglich war identisch aufgebaut. Während des Betriebsmodi der Frequenzgleichheit des Frequenzgenerators können unterschiedliche Amplituden eingestellt werden. Eine Option, die der Frequenzgenerator zusätzlich bietet, ist die Einstellung eines Phasenwinkels zwischen beiden Ausgängen. Damit soll ein mögli-

cher Phasenversatz zwischen den linearen Oktopolen kompensiert werden können. Ein Phasenversatz der Multipolfelder könnte zur Reduzierung der Transmissionsleistung führen.

Eine weitere Möglichkeit ist es unterschiedliche Pole Biase an die beiden Oktopole anzulegen. Dadurch können die Ionen beim Übergang aus dem ersten in den zweiten linearen Oktopol beschleunigt oder abgebremst werden. Die eigentliche Beschleunigung der Ionen erfolgt aber nach wie vor mittels der L1-Linse. Das Potential selbiger reicht in das Oktopolfeld hinein und kann dadurch die Ionen abstoßen.

Bei der ersten Montage der neuen Komponenten waren auch zwei Laserblenden an den Halterungen der Oktopolstäbe angebracht um zu verhindern, dass der Laserstrahl einen der Oktopolstäbe trifft. Des Weiteren war eine Kanüle am Gaseinlass befestigt, damit die Teilchendichte im Laserfokus erhöht war. Beides wurde allerdings ausgebaut nachdem das elektrische Feld am Ionisationsort offensichtlich verzerrt worden ist. Nach aktuellen Erkenntnissen war vermutlich die Kanüle der Grund für die Feldverzerrungen. Mittels der Laserblenden wird auch der Strahlengang des Lasers durch den linearen Oktopol deutlich eingeschränkt. Der Spalt in diesen beiden Platten beträgt einen Millimeter und er ist zur L1-Linse hin offen, so dass der Abstand von dem repulsiven Potential für die Ionen variabel ist.

Eine kleine weitere Veränderung am experimentellen Aufbau erfolgte beim Austausch der Fokusline von einer Brennweite mit 300 mm zum Pendant mit einer Brennweite von 200 mm. Auch dazu werden Ergebnisse in einem späteren Abschnitt der Arbeit vorgestellt.

## **3.4 Experiment zur Messung der absoluten Transmission von einem Oktopol**

Für die Messung der absoluten Transmissionsspektren durch einen linearen Oktopol wurde eine andere Apparatur verwendet, die zusammen mit Stephan Schuld für diese Messungen modifiziert worden ist. Der eigentliche Aufbau wird von Stephan Schuld zum Einbrennen von thermionischen Emittern verwendet<sup>[158]</sup>. Bei der Modifikation erfolgte der Einbau eines linearen Oktopols identisch zu den beiden linearen Oktopolen in der Ionen-Molekül-Apparatur.

Das Ziel des Experimentes ist es, den Ionenstrom vor und nach dem Oktopol zu mes-

sen, um berechnen zu können welcher Anteil der Ionen transmittiert wird. Da beide Messungen simultan erfolgen sollten, fand die Messung vor dem Oktopol mittels eines elektrostatischen Netzes statt, das einen Transmissionsgrad von 95% besitzt. Dieses Netz besitzt das Massepotential. Die 5% der Ionen, die auf das Netz trafen, stellten den Referenzstrom dar.

Der zweite zu messende Strom wurde nach dem Oktopol mittels einer Edelstahlplatte aufgefangen. Zu berücksichtigen bei der Entwicklung des Aufbaus war die Abschirmung der Detektorlinsen gegenüber dem *rf*-Feld des Oktopols, um einen Einfluss auf die Messergebnisse zu verhindern.

Als Ionenquelle wird ein thermionischer Kaliumionenemitter verwendet, der von Stephan Schuld entwickelt worden ist<sup>[116]</sup>. Die Wahl auf einen Kaliumionenemitter fiel durch ein sehr ähnliches Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des Kaliums zum HCl. Das Emittiermaterial wurde in eine Hülse gepresst und von einem Wolframheizdraht umwickelt. Durch das Anlegen einer Spannung und eines Stromes kann damit der thermionische Emitter aufgeheizt werden. In diesem experimentellen Aufbau ist auf die Anbringung eines Temperaturfühlers verzichtet worden, da nur die Transmissionsfähigkeit des Oktopols Ziel der Untersuchung war.

Um einen möglichst konstanten Ionenstrom für das Experiment zu gewährleisten, schloss sich an eine Änderung des Heizstromes eine Wartezeit von mindestens einer Stunde an. Eine weitere wichtige Überlegung bezüglich des Experiments ist die Einstellung des Strahlendurchmessers vor der Überführung in den Oktopol. Im Aufbau wurde eine Blende mit einem kurzen Flugrohr kombiniert. In Folge dieser elektrostatischen Linse sollte der maximale Strahlendurchmesser 10 mm betragen und die Flugbahn der Ionen mehr oder weniger parallel zur Oktopolachse ausgerichtet sein. Der stabile Führungsdurchmesser für den Oktopol beträgt 9.6 mm. Dieser Wert beruht auf der Annahme, dass die Ionen sich nicht weiter als 80% des Innenradiuses von der Oktopolachse entfernen dürfen, um eine stabile Führung zu erfahren.

Zur Ansteuerung des Experimentes wurden zwei Computer verwendet, wobei der erste Computer den Heizstrom, sowie die Linsenspannungen regelte. Der zweite Computer war für die Einstellung der Wechselspannung am Oktopol und das Auslesen der beiden Ströme verantwortlich. Auf dem zweiten Computer lief somit auch das eigentliche Messprogramm. Das Netzteil für die Heizung ist von der Firma Voltcraft (Typ PSP 12010). Die unterschiedlichen Linsenspannungen konnten über zwei USB-



Module eingestellt werden. Der Frequenzgenerator für die *rf*-Spannung ist von der Firma Hewlett-Packard (Typ HP8116A), der noch eine Spannungsquelle (Maas, Typ SPS-9400) und einen Verstärker Firma RM (Typ KI 500) benötigt, um die notwendige Leistung zu erzeugen. Über eine Anpasskiste (Anlage 290 aus der hauseigenen Elektronikwerkstatt) und ein Stehwellenmessgerät (Daiwa, Typ SWR&Power Meter) erfolgte die Einkopplung der Wechselspannung in den Oktopol. Dabei wurde die anliegende *rf*-Spannung mittels zweier Monitorausgänge (beide Stabquartette) von einem Oszilloskop (LeCroy, 9360) aufgezeichnet. Durch vorher aufgenommenen Kalibrationsgeraden können die *rf*-Amplituden der Monitorausgänge näherungsweise in die real anliegenden Spannungen umgerechnet werden.

Zur Evakuierung der Hochvakuumkammer wird ein Pumpensystem bestehend aus einer Membran-Vorpumpe (Pfeiffer MVP-015) und einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, Typ HiPace 80) genutzt. Der erreichte Druck wird mittels einem Kombigerät bestehend aus einer Piraniröhre und einer Kaltkathode gemessen (Pfeiffer, Typ PKR 251). Dieser befand sich während der Messung bei  $7.4 \cdot 10^{-6}$  mbar.

## 3.5 Verwendete Linseneinstellungen für die Reaktionssysteme

### 3.5.1 Genetischer Algorithmus

Die Ermittlung der optimalen Linsenspannungen für die Führung der Ionen erfolgte zum größten Teil mittels eines genetischen Algorithmus ( $\hat{=}$ GA)<sup>[159,160]</sup>. Die QMS-Linsenspannungen können allerdings nicht von dem Messcomputer angesteuert werden, weshalb deren Optimierung manuell erfolgte.

Ein Durchlauf des genetischen Algorithmus startet mit der zufälligen Festlegung von Startparametern innerhalb des zulässigen Bereiches. Es gibt mehrere Sätze dieser Startparameter, deren Anzahl der Summe an Individuen entspricht. Da genetische Algorithmen ursprünglich für die Nachahmung der Evolution in biologischen Systemen entwickelt wurden, lehnt sich auch die Terminologie an die der Genetik an.

Die unterschiedlichen Parameter eines Individuums werden Gene genannt. Die Summe aller Individuen heißt dem Schema nach Population, wird allerdings in Generationen entsprechend des Durchlaufes des Algorithmus unterteilt. Nachdem alle Individuen einer Generation ermittelt worden sind, wird deren Fitness gemessen, welche in diesem Fall dem integrierten Ionensignal entspricht. Dieser Parameter soll Aufschluß darüber

geben wie gut ein Individuum gemäß der Fragestellung geeignet ist. Im Rahmen der Auswertung einer Generation an Individuen werden diese nach ihrem Fitnesswert sortiert. Die Besten bekommen einen Elitestatus und sind unverändert in der nächsten Generation vorhanden.

Die restlichen Individuen der folgenden Generation werden mittels Kreuzung und Mutation der vorhandenen Individuen ermittelt. Diese wird dem jeweiligen Fitnesswert gewichtet. Dies bedeutet, dass Individuen mit einem höheren Fitnesswert wahrscheinlicher zur Kreuzung herangezogen werden, als Individuen mit einem niedrigen Fitnesswert.

Dieser Prozess läuft mehrfach hintereinander ab, wobei die Fitness des besten Individuum mit den Generationen zunehmen sollte. Je nach Fragestellung sollte innerhalb einer gewissen Anzahl von Generationen ein optimales Genom gefunden werden. Da dieses Verfahren teilweise stark von den Anfangswerten abhängt empfiehlt es sich die Optimierung mehrfach durchzuführen.

Genetische Algorithmen sind auf Grund ihrer Fähigkeit mehrdimensionale Fragestellungen zu beantworten relativ weit verbreitet. Auch eine Abhängigkeit von zwei Parametern voneinander ist kein Problem bei der Optimierung. Probleme, gerade bei der Anwendung im Rahmen dieser Arbeit, sind Schwankungen während der Durchführung der Messungen innerhalb einer Generation. Um die Auswirkungen von Schwankungen innerhalb einer Generation zu minimieren, erfolgt die Reduzierung der Individuen innerhalb einer Generation, sowie auch die Reduzierung der Anzahl der Gene. Dadurch ist es zwar notwendig mehrere Durchläufe eines GAs pro Satz an Parametern durchzuführen, aber die Aussagekraft der einzelnen GAs ist höher.

### 3.5.2 Optimale Linsenspannungen

Die per GA und manuell ermittelten optimalen Linsenspannungen werden in der folgenden Tabelle dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass jeweils die Linsen L1, L2, E1-E3 und 8in unter Nutzung eines GAs optimiert worden sind. Die Polebiase der Oktopole, sowie Spannungen der Linsen T1-T3 wurden in separaten Messungen mit den gleichen GAs ermittelt. Die QMS-Linsenspannungen sind Ergebnisse rein manueller Messungen.

Einige Linsenspannungen besitzen bei den  $HCl^+ / DCI^+ + HCl$ -Reaktionen stets die gleichen Werte und sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Für andere Linsen treten

Unterschiede zwischen den betrachteten Ionen und deren Geschwindigkeit auf.

**Tabelle 3.2:** Linsenspannungen in V, die bei den  $HCl^+ / DCI^+ + HCl$ -Reaktionen gleich sind.

Linse	Spannung / V
$L_2$	0
8in	0
$Pb_{lin}$	0
$T_1$	-8.1
$T_2$	-15.0
$T_3$	-28.3
$Pb_{kon}$	-6.3
$QMS_{entrance}$	-5
$QMS_1$ & $QMS_3$	-10
$QMS_2$	-100
$QMS_{exit}$	-10

Die Lage des Fokuspunkts zwischen der L1- und L2-Linse wurde so eingestellt, dass bei  $L_1 = 10$  V die kinetische Energie von  $HCl^+$  4 eV betrug. Die Bestimmung der kinetischen Energie erfolgte über die retarding-field-Methode. Wenn die kinetische Energie den korrekten Wert besitzt, dann befindet sich der Laserfokus 6 mm von der L1-Linse und 4 mm von der L2-Linse entfernt.

**Tabelle 3.3:** Linsenspannungen in V, die bei den  $H/DCI^+ + HCl$ -Reaktionen verschieden sind.

$E_{c.m.} / V$	$L_1 / V$ ( $HCl^+ / DCI^+$ )	$E_1$ & $E_3 / V$	$E_2 / V$	$QMS_{Pb}$ (Edukt/Produkt)
0.2	1.00 / 1.01	-0.8	-10.0	-7.0 / -9.0
0.5	2.50 / 2.53	-1.7	-20.9	-6.0 / -8.0
0.75	3.75 / 3.80	-2.9	-12.3	-6.0 / -8.0
1.0	5.00 / 5.07	-2.9	-12.3	-5.0 / -7.0
1.5	7.50 / 7.60	-2.9	-12.3	-4.0 / -6.0
2.0	10.00 / 10.13	-2.9	-12.3	-3.0 / -5.0

Durch den Umbau erfolgte eine Reduzierung der Zahl der elektrostatischen Linsen in der Apparatur. Für die Reaktion von  $HCl^+$  mit molekularen Wasserstoff gelten andere Linsenspannungen<sup>[156,157]</sup>. Dies ist auch bedingt durch den Umbau der Apparatur und dem Verzicht auf einige Linsen.

**Tabelle 3.4:** L1-Linsenspannungen für die verschiedenen  $E_{c.m.}$  im  $HCl^+ + H_2$ -Reaktionssystem, Spannungen in V.

Linse	$E_{c.m.} = 0.063$ eV	$E_{c.m.} = 0.262$ eV	$E_{c.m.} = 0.745$ eV
L1 / V	1.0	10.0	30.0

Lediglich die L1-Linsenspannung ist im Reaktionssystem  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  für die verschiedenen Stoßenergien nicht gleich. Diese Unterschiede sind erforderlich, damit die Ionen auf die verschiedenen kinetischen Energien beschleunigt werden.

**Tabelle 3.5:** Restlichen Linsenspannungen in V, welche bei den  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$ -Reaktionen die gleichen Werte haben.

Linse	L2	$Pb_{lin1}$	$Pb_{lin2}$	T1	T2	T3	$Pb_{kon}$
Wert / V	0.0	0.0	0.0	-12.6	-14.3	-29.7	-24.2
	$QMS_{entrance}$	$QMS_1$ & $QMS_3$	$QMS_2$	$QMS_{exit}$	$QMS_{pb}$		
	-6.0	-7.0	-120.0	-3.0	-11.0		

Unter Verwendung der angegebenen Linsenspannungen in den Tabellen 3.2 bis 3.5 erfolgte die Aufnahme der Messungen zu den Wirkungsquerschnitten für die jeweiligen Reaktionssysteme.

Wenn andere Messungen wie die retarding-field-Analyse durchgeführt worden sind, erfolgte eine Veränderung von einzelnen Linsenspannungen - z.B. der Transferlinsen (T1-T3) oder nach dem Umbau  $Pb_{lin1}$  und T1.

### 3.5.3 Multiplierspannung

Während die Linsenspannungen die Führung der Ionen durch die Apparatur beeinflussen, besitzt die Multiplierspannung einen Einfluss auf die Verstärkung der Ionen im Channeltron. Die Abhängigkeit der Vervielfachung des Ionensignals von dieser Spannung besitzt sowohl Vor- als auch Nachteile. Ein Vorteil ist, dass verschieden hohe Ionensignale (Produkt versus Edukt) bei sonst gleichen Einstellungen gemessen werden können, wenn der Verstärkungsfaktor verändert wird. Durch die Anpassung des Verstärkungsfaktors soll gewährleistet werden, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis jederzeit optimal ist. Ein Nachteil hingegen ist, dass der Verstärkungsfaktor in regelmäßigen Abständen ausgemessen werden muss. Durch die Alterung des Channeltrons nimmt die Verstärkung in aller Regel mit der Zeit ab. Darüber hinaus ist jede Messung mit dem potentiellen Fehler dieser Kalibration behaftet.

Nach dem Einbau der MCS-Karte ist die Bedeutung der Multiplierspannung für das Ionensignal deutlich reduziert worden. Für das Zählen der einzelnen Ionen muss zwar die Multiplierspannung deutlich erhöht werden, aber die absolute Signalthöhe ist nach

dem Überschreiten der Triggerschwelle unwichtig. Somit kann eine Einstellung für alle Intensitätsverhältnisse Verwendung finden.

Die Multiplierkalibration erfolgt in regelmäßigen Abständen während der Messungen zur Ermittlung der Wirkungsquerschnitte. Bei der Durchführung wurde auf möglichst konstante Bedingungen und eine ausreichende Anzahl an Wiederholungen geachtet. Zudem erfolgte bei den späteren Messungen eine ständige Referenzierung der gemessenen Ionensignale gegen das Ionensignal einer „Standard-“multiplierspannung.

## 3.6 Messparameter

### 3.6.1 Messroutinen

Die Experimentsteuerung erfolgt mittels des Labview Programmpakets<sup>[161]</sup>, ebenso wie die komplette Datenerfassung bis zum Einbau der MCS-Karte. Seit die MCS-Karte eingebaut ist, wird auf die zugehörige Software<sup>[154,162]</sup> zurückgegriffen und die Daten in Labview zusammengeführt. Gerade für die Funktionsweise der MCS-Karte ist die Geschwindigkeit des Computer kritisch, da die erzeugten Datenmengen abgespeichert werden müssen.

Allerdings gibt es auch Limitierungen bezüglich des Betriebssystems, da für die GPIB-Karte zur Kommunikation mit den Oszilloskopen maximal Windows XP 32bit verwendet werden kann.

Die Messungen laufen im Allgemeinen nach dem Schema ab, dass zuerst die notwendigen Parameter mittels des Labviewprogramms eingestellt werden. Diese Einstellungen sind abhängig von der Art der Messung. Im Anschluss erfolgt die Erfassung von Flugzeitpektren (Time-of-Flight  $\hat{=}$  ToF) mit einer voreingestellten Anzahl an Wiederholungen. Neben den ToF-Spektren wird auch meist die Laserenergie, Drücke in Ionisations- bzw. Reaktionszone, *rf*-Spannung und andere Parameter erfasst. Mittels der Integration der ToF-Spektren wird ein so genanntes integriertes Ionensignal erhalten und dargestellt. Daraufhin werden einer oder mehrere Messparameter verstellt, wie z.B. die Wellenlänge bei der Aufnahme eines Ausschnittes aus dem REMPI-Spektrum. Anschließend erfolgt die erneute Erfassung der gewünschten Anzahl der ToF-Spektren und die Schritte wiederholen sich bis der voreingestellte Messbereich erfasst worden ist. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf drei bestimmte Messroutinen eingegangen: Transmissions-, Retarding-field und Wirkungsquerschnittsmessung.

Bei den Transmissionsmessungen geht es in erster Linie darum, welchen Einfluss eine bestimmte Spannung auf die Führung der Ionen hat. Während der Messung wird das Potential einer Linse schrittweise verändert und für jeden Schritt das integrierte Ionensignal gemessen. Im Anschluss findet die Auftragung des Ionensignales gegen die eingestellte Spannung statt. Mittels des Graphens kann die Abhängigkeit des Ionensignals/der Ionenführung von dieser Linsenspannung visualisiert werden.

Diese Art der Messung wird routinemässig einmal am Tag für die *rf*-Spannung an den linearen Oktupolen durchgeführt. Das Prinzip findet in abgewandelter Form ebenfalls Anwendung bei der Ermittlung der optimalen Linsenspannungen für ein Reaktionssystem. Bei der Variation der Linsenspannungen kommt ein genetischer Algorithmus zum Einsatz. Mit Hilfe dieses Algorithmusses ist es möglich effizienter ein Transmissionsmaximum in Abhängigkeit von mehreren Linsenspannungen zu finden. Der verwendete Algorithmus<sup>[163]</sup> wurde für die Steuerung einer Flüssigkristallmaske (Jenoptik, SLM-S640/320) erworben.

Eine weitere abgewandelte Form der Transmissionsmessungen ist die retarding-field-Methode zur Bestimmung der kinetischen Energie von Ionen. In diesen Messungen wird an eine elektrostatische Linse ein konstantes, abstoßendes Potential angelegt, das ebenfalls schrittweise erhöht wird. Nach jeder Anpassung erfolgt die Messung des Ionensignals. So lange die Ionen eine kinetische Energie besitzen, die größer als die Potentialbarriere ist, können sie detektiert werden. Ist die Potentialbarriere höher, dann kommen keine Ionen mehr am Channeltron an. In der Auftragung des Ionensignals in Abhängigkeit von der Spannung kann mittels der ersten Ableitung die kinetische Energie und deren Halbwertsbreite bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes ist es notwendig die integrierten Ionensignale aller beteiligten Spezies zu messen. Durch die Problematik der nicht zeitgleichen Messung von allen Spezies (vgl. Kapitel 2.5), muss die Erfassung der Ionen der verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnisse nacheinander erfolgen.

Zur Reduzierung von zeitabhängigen Einflüssen erfolgen mehrere Durchgänge für die Messung der Ionensignale. Zwischen den einzelnen Messungen müssen die QMS-Einstellungen für das Masse-zu-Ladungsverhältnis, sowie eventuell Verstärkerspannung und Linsenspannungen variiert werden.

Die einzelnen Messdurchläufe während einer Messung dienen auch als Qualitätskontrolle. Falls die Schwankungen zwischen den einzelnen Durchläufen zu hoch ist, wird

der gesamte Messpunkt verworfen und muss wiederholt werden.

Nach der Erfassung der Ionensignale für die einzelnen Spezies kann unter Verwendung der folgenden Gleichungen die Berechnung eines Wirkungsquerschnitt stattfinden. Für die Beispielrechnung gilt:



Anhand der Ionensignale kann die relative Häufigkeit einer Spezies bestimmt werden. Diese gibt eine relative Konzentration an. Im Zuge der Rechnung erfolgt lediglich die Berücksichtigung der geladenen Spezies, da die Ladung während der Reaktion erhalten bleiben muss. In der Reaktionsgleichung liegen die geladenen Teilchen zu den ungeladenen Teilchen im Verhältnis eins zu eins vor.

$$fa_C = \frac{IS_C}{IS_A + IS_C}. \quad (3.9)$$

$fa \triangleq$  relative Häufigkeit (fractal abundance);  $IS \triangleq$  (integriertes) Ionensignal

Aufgrund der Ladungserhaltung gilt auch der folgende Zusammenhang:

$$1 = fa_A + fa_C. \quad (3.10)$$

Für die obenstehende Reaktion wird ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz zweiter Ordnung angenommen, wodurch Gleichung 3.11 gilt.

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k \cdot [A^+][B], \quad (3.11)$$

$k \triangleq$  Geschwindigkeitskonstante;  $[A^+], [B] \triangleq$  Konzentration von  $A^+$  bzw.  $B$ .

Das Experiment läuft unter Überschussbedingungen für den Reaktanden B ab. Dadurch kann die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit der Konzentration von B zusammengefasst werden.

$$k' = k \cdot [B] \quad (3.12)$$

Das daraus entstehende Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz pseudoerster Ordnung lautet:

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = k' \cdot [A^+]. \quad (3.13)$$

Mittels anschließender Integration von Gleichung 3.13 und unter Rücksubstitution von  $k'$  ergibt sich Gleichung 3.15.

$$k' \cdot t = \ln\left(\frac{[A^+]}{[A^+]_0}\right) = -\ln(fa_{A^+}) = -\ln(1 - fa_{C^+}) \quad (3.14)$$

$$k = -\frac{1}{[B] \cdot t} \cdot \ln(1 - fa_{C^+}) \quad (3.15)$$

Die Berechnung der Reaktionszeit erfolgt aus der Geschwindigkeit der Eduktionen  $A^+$  und der Länge der Reaktionszone. Des Weiteren wird die Teilchenzahldichte von B benötigt, welche über das ideale Gasgesetz näherungsweise ermittelbar ist. Die Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt unter der Annahme, dass die Teilchen monoenergetisch sind.

$$\sigma = \frac{k}{v_{rel}}. \quad (3.16)$$

$v_{rel} \hat{=}$  Relativgeschwindigkeit

Die Relativgeschwindigkeit wiederum ergibt sich aus der Spannung an L1, der Masse des Ions und dem Ionisationsort. Die Geschwindigkeit des Stoßpartners kann vernachlässigt werden, da dieser nur die ungerichtete thermische kinetische Energie von etwa 38 meV besitzt im Vergleich zu den mindestens 0.4 eV kinetischer Energie des Ions.

### 3.6.2 Kalibrationen

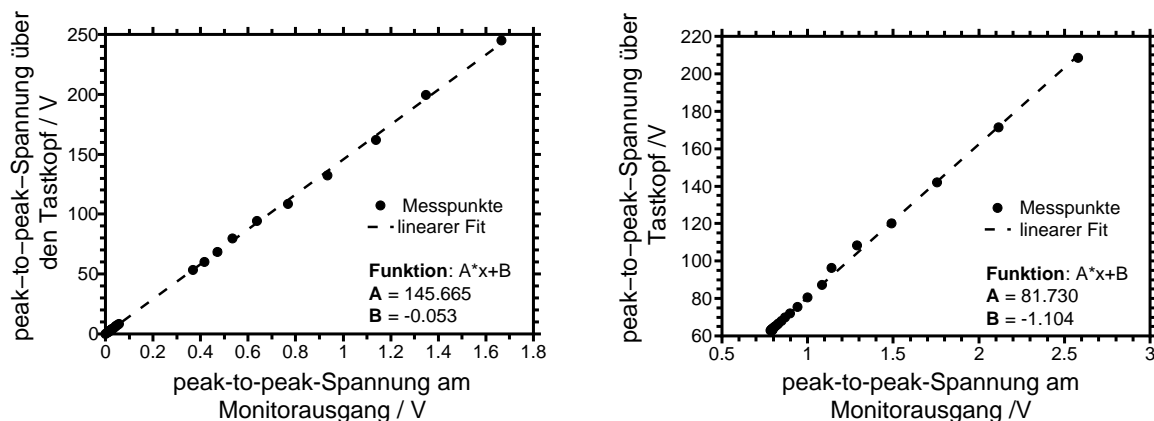
Bei der Verwendung der Multipole ist zu beachten, dass die angegebene Amplitude des Frequenzgenerators (+ Verstärker) nicht der Wechselspannung an den Multipolstäben entspricht. Zur besseren Abschätzung der real anliegenden Spannungen an den Multipolstäben wird ein so genannter Monitorabgleich durchgeführt.

Die Anpassschaltungen sind in der hauseigenen Elektronikwerkstatt von Norbert Frommknecht angefertigt wurden. Diese enthalten je einen Schwingkreis mit Spule und Kondensator. Aus den Kapazitäten dieser beiden Komponenten lässt sich die Eigenfrequenz des Schwingkreises errechnen. Da die Kapazität des Kondensators in



einem gewissen Bereich veränderbar ist, kann auch die Eigenfrequenz der Anpassschaltung variiert werden. Im Idealfall besitzen der Multipol und die Anpassschaltung die gleiche Frequenz. Dadurch wäre die Übertragung der Wechselspannung von dem Frequenzgenerator und Verstärker über die Anpassschaltung zum Multipol mit einer sehr hohen Effizienz gewährleistet. Das Verhältnis der übertragenen Leistung zu der reflektierten kann am entsprechenden Stehwellenmessgerät abgelesen werden.

An den beiden Ausgängen Richtung Multipolstäbe wird ein kleiner Teil der Spannung mittels eines Magnetkerns ausgekoppelt und an einen entsprechenden Monitorausgang geführt. Dadurch kann die anliegende Wechselspannung während des Messbetriebes überprüft und mitgeschrieben werden. Dabei wird die Spannung am Ausgang (mit Verbindung zum Oktopol) gegenüber der Spannung am Monitorausgang gemessen. Die Messung beinhaltet allerdings einen Fehler, da die Leitung zu den Oktopolstäben ebenfalls eine gewisse Kapazität und Widerstand besitzt, über welchen ein Teil der Spannung abfällt.



**Abbildung 3.13:** In der Abbildung sind die Monitorabgleiche für die beiden „Hälften“ des neuen linearen Oktopols in der Ionisationszone zu sehen.

Der Fehler lässt sich mittels der Kapazitäten für die Leitung (etwa  $10 \mu\text{F}$ ) und für eine Oktopolhälfte (rund  $40 \mu\text{F}$ ) abschätzen. Das bedeutet, dass real nur etwa 80% der über den Monitorausgang berechneten Spannung an den Oktopolstäben anliegt. In den nachfolgenden Darstellungen wird dieser Faktor allerdings nicht berücksichtigt, da er nur eine Abschätzung darstellt.

Genauer wäre es, wenn entweder direkt an den Oktopolstäben die Spannung für die Kalibration gemessen werden könnte, oder zumindest näher an den elektrischen Durchführungen. Ersteres stellt sich im Aufbau schwierig dar, da sich der Multipol im Hochvakuum befindet. Bei einer Messung an Luft würde sich die Durchschlagsfes-

tigkeit verändern und es könnte somit zu Kurzschlüssen kommen. Zusätzlich ist der Einfluss von Atmosphäre auf die Kapazität ein anderer wie von Hochvakuum. Falls eine genauere Messung erforderlich ist, müsste somit ein Messelement direkt in die Hochvakuumapparatur eingebracht werden. Des Weiteren sind die Anforderungen an den Messkopf zu beachten - vakuumfest und geeignet für die hohe Spannung bei der eingesetzten Frequenz (10 MHz). Die verwendeten Messköpfe können dies nicht leisten, weshalb während den Monitorabgleichsmessungen nur der untere Teil des Spannungsbereiches gemessen wird. Die Kenntnis des genauen Werts der Wechselspannung an den Multipolstäben ist für die Durchführung der Experimente nicht entscheidend. Es ist nur wichtig, dass im Bereich der optimalen Führung gearbeitet wird.

Eine weitere notwendige Kalibration betrifft den Verstärkungsfaktor des Channeltrons bei unterschiedlichen Multiplierspannungen im ursprünglichen Aufbau. Dieses unterschiedliche Verstärkungsverhalten kann dazu genutzt werden, die Anzeigefläche am Oszilloskop möglichst optimal zu nutzen. Davon profitiert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Allerdings ist es sehr wichtig diese Faktoren in regelmäßigen Abständen möglichst sehr genau nachzumessen. Fehlerhafte Faktoren haben einen direkten Einfluss auf den gemessenen Wirkungsquerschnitt.

Die Intensitäten der einzelnen Ionenspezies sind sehr unterschiedlich, daher ist die Verstellung des Verstärkungsfaktor notwendig. Es gäbe auch die Möglichkeit andere Parameter zu verändern (Laserenergie, Druck,...), aber diese wären deutlich schwerer zu kontrollieren und deren Einfluss auf die Reaktion zu quantifizieren.

Zur Bestimmung des Multiplifikators werden erst drei Messungen mit 200 Laserpulse auf der Referenzverstärkungsstufe durchgeführt. Im Anschluss erfolgt die Messung von sechsmal 200 Laserpulsen mit der zu ermittelnden Verstärkung, bevor wieder dreimal 200 Laserpulse auf der Referenzstufe gemessen werden. Wenn die Abweichung zwischen den beiden Referenzmessungen weniger als 10% beträgt wurde die Messung verwendet. Aus dem Quotienten der Mittelwerte des Ionensignals der Messungen konnte die Berechnung des Faktors erfolgen. Durch die Aufteilung der Referenzmessungen soll zum einen eine Kontrolle der Stabilität der Messbedingungen überprüft werden, so wie zum anderen die Minimierung zeitlicher Veränderungen

stattfinden.

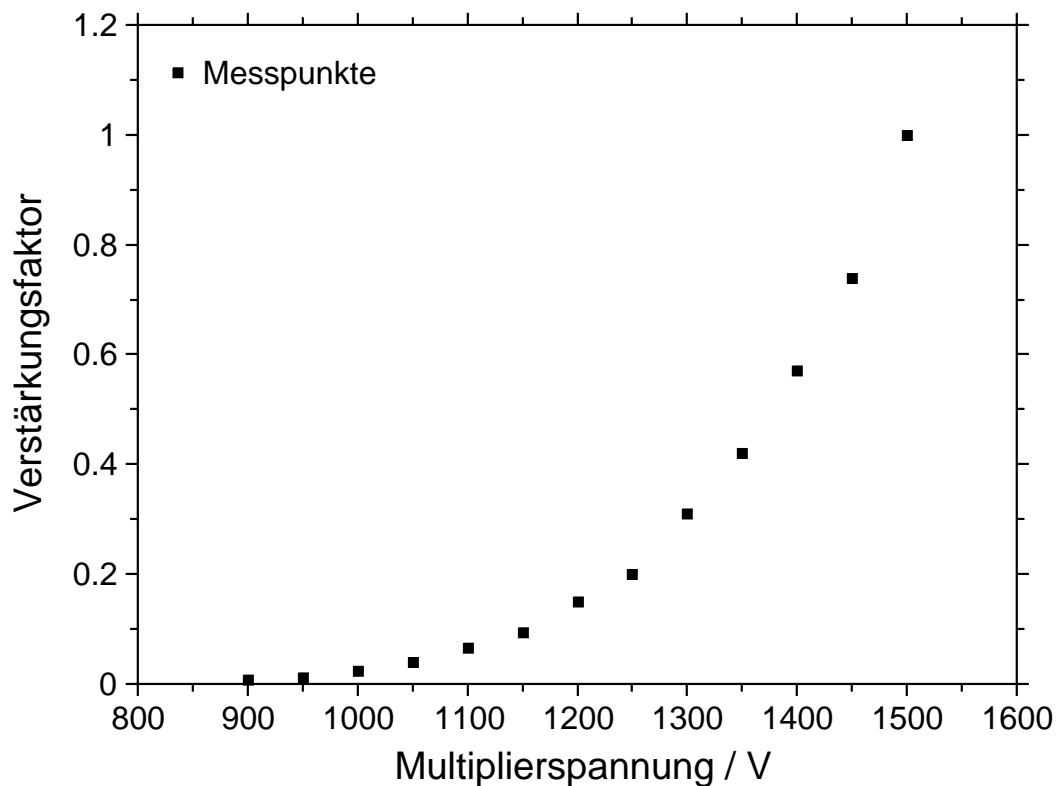


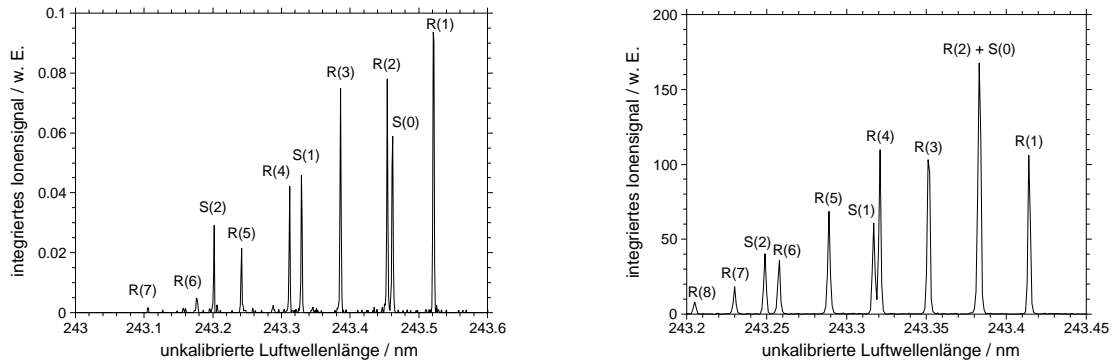
Abbildung 3.14: Darstellung der Ergebnisse einer Multiplierkalibration.

### 3.6.3 Rotationszustände

Für die Durchführung der Messungen ist es im Rahmen dieser Arbeit wichtig, die einzelnen Zustandsverteilungen bezüglich der Rotationszustände auf den einzelnen Pumplinen zu kennen. In vorangegangenen Arbeiten haben in diesem Zusammenhang schon ausführliche Untersuchungen stattgefunden, die hier kurz erwähnt werden sollen<sup>[79]</sup>.

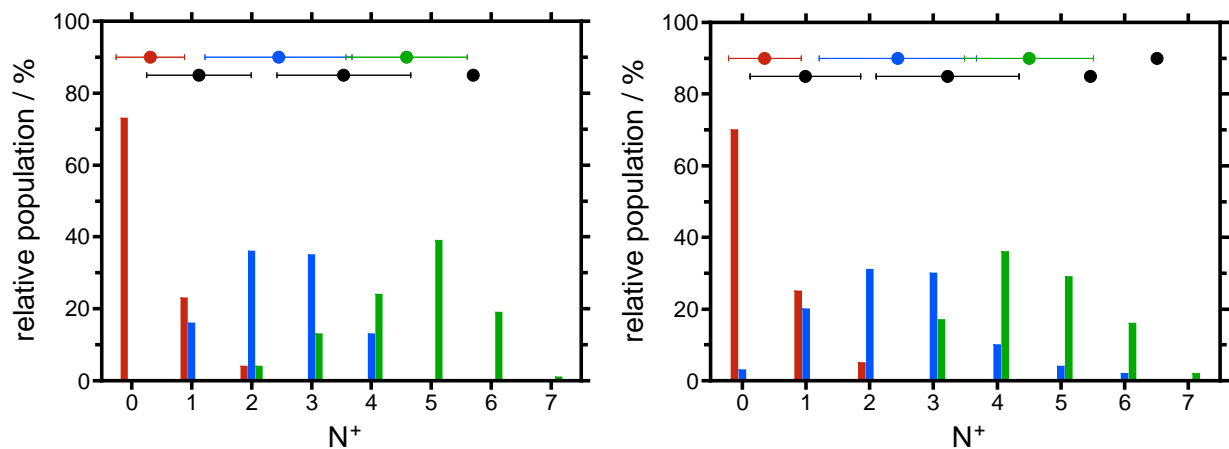
In dieser Arbeit fand die Ionisation von Chlorwasserstoff und deuteriertem Chlorwasserstoff statt. Im normalen Messbetrieb ist die genaue Lage (wellenlängenbezogen) einer Pumplinie nicht entscheidend, so lang möglichst genau das Maximum der Linie eingestellt werden kann. Aus diesem Grund wird darauf verzichtet den Laser gegen eine OG-Lampe zu kalibrieren, was eine exakte Messung ermöglichen würde<sup>[164]</sup>. Eine OG-Lampe ( $\hat{=}$  optogalvanische) besitzt eine Hohlkathode, die mit einem Gas gefüllt ist. Durch die Einsendung von Licht kann das Gas bei geeigneter Wellenlänge ionisiert und der Strom gemessen werden.

Im Rahmen der Arbeit fand die Verwendung der unkalbrierten Ausschnittsspektren statt, wie z. B. Abbildung 3.15 zu sehen. In diesen Spektren ist der R- und der S-Zweig zu erkennen mit den Linien R(1) bis R(6) für  $HCl$  und R(1) bis R(8) für die deuterierte Spezies.



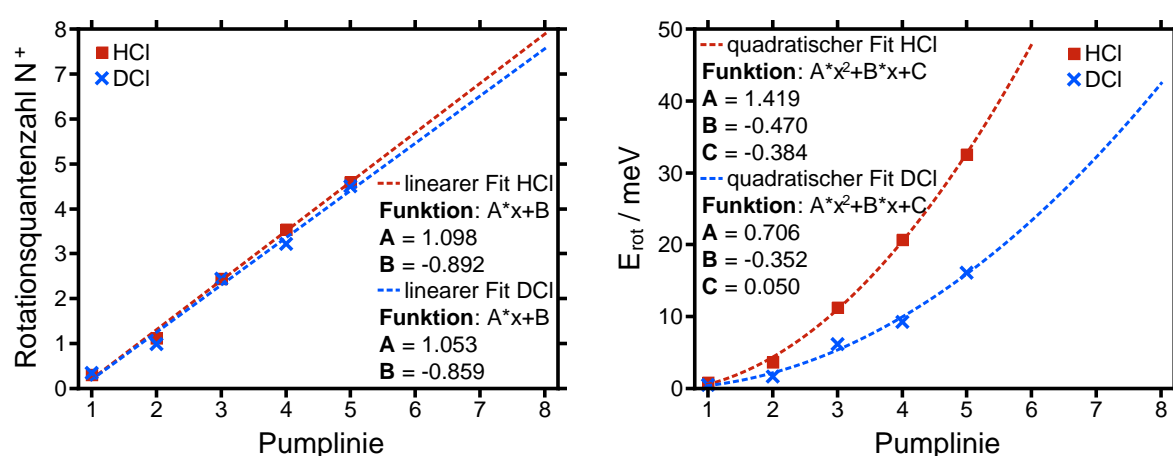
**Abbildung 3.15:** In der Abbildung sind die genutzten Ausschnitte der REMPI-Spektren von  $HCl$  (links) und  $DCI$  (rechts) dargestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Größen sind aber nicht direkt die Pumplinien, sondern die Zustandsverteilung über die verschiedenen Rotationsniveaus auf den Pumplinien. In der Arbeit von Michel<sup>[79]</sup> fand die Untersuchung genau dieser Zustandsbesetzung der Rotationsniveaus mittel Prädissoziationsspektroskopie statt<sup>[80,165–167]</sup>. Im Rahmen seiner Doktorarbeit wurden jeweils die ersten fünf Pumplinien untersucht. Die Darstellung der Verteilung ist in Abbildung 3.16 zu sehen.



**Abbildung 3.16:** Dargestellt ist links die Übersicht der Besetzungsverteilung für die Pumplinien von  $HCl^+$  und rechts vom  $DCI^+$  mit der R(1)-Linie in rot, der R(3)-Linie in blau und R(5)-Linie in grün, oben sind die jeweils berechneten/extrapolierten Mittelwerte und bei den experimentell gemessenen Werten auch die Standardabweichung eingetragen.

Für die restlichen Linien wurden die Werte extrapoliert, wobei auf der X-Achse stets die Pumplinie aufgetragen worden ist (siehe Abbildung 3.17. Dies stellt auch eine Änderung zu der Arbeit von Lisa Paetow<sup>[76]</sup> dar. Diese Art der Extrapolation wurde bevorzugt, da in die Berechnung der Rotationsenergie die Rotationsquantenzahl quadratisch eingeht. Wenn die Extrapolation über die mittlere Rotationsquantenzahl erfolgt, dann werden die höheren Quantenzustände unterschätzt und die niedrigen überschätzt. Bei der Extrapolation der R(6)-Linie ist dieser Unterschied noch nicht besonders groß, er steigt jedoch mit zunehmender Pumplinie.



**Abbildung 3.17:** Links: Extrapolation der mittleren Rotationsquantenzahlen  $N^+$  gegen die Pumplinie, rechts: Extrapolation der mittleren Rotationsenergie gegen die Pumplinie.

Die Standardabweichung für die gemessene mittlere Rotationsquantenzahl des Moleküls  $N^+$  scheint sich bei einem Wert von etwa eins zu stabilisieren. Durch den quadratischen Zusammenhang bedeutet das aber, dass die Unsicherheit bezüglich der Rotationsenergie mit steigender Pumplinie zunimmt. Auch wenn dadurch Überschneidungen zwischen den benachbarten Pumplinien entstehen, so gibt es einen klaren Trend und im Abstand von zwei Pumplinien „berühren“ sich die Werte nur noch.

### 3.7 Quantenmechanische Methoden - verwendete Hard- und Software

Für die quantenmechanischen Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programmpaket GAUSSIAN 03<sup>[168]</sup> verwendet. Zur Veranschaulichung der Strukturen kam zum einen MOLEKEL<sup>[169]</sup> und zum anderen MOLDEN<sup>[170]</sup> zum Einsatz.

Der erste Schritt für die theoretischen Rechnungen war die Geometrieoptimie-

rung auf dem UMP2-Niveau<sup>[138]</sup> mit dem Triple-zeta-Basissatz def2-tzvpp<sup>[171]</sup> (UMP2/tzvpp). Für die Optimierung der Molekülstruktur fand hauptsächlich der Berny-Algorithmus<sup>[172]</sup> Verwendung. Die Methode ist standardmässig in GAUSSIAN implementiert, während der Basissatz von der EMSL-Webseite<sup>[173]</sup> runtergeladen werden musste.

Auf den gefunden Geometrien erfolgte im Anschluss eine Frequenzrechnung, um die stationären Punkte zu verifizieren. Zur Bestätigung, dass die erhaltenen Übergangszustände auch in das Reaktionsschema gehören, wurden für jene auch IRC-Rechnungen durchgeführt.

Im Anschluss an diese Rechnungen wurde schrittweise das theoretische Niveau und der Basissatz gesteigert über CCSD<sup>[140]</sup> und ebenfalls den def2-tzvpp-Basissatz<sup>[171]</sup> (CCSD/tzvpp), zum höchsten verwendeten Niveau mit CCSD(T)<sup>[174]</sup> und dem def2-tzvpp-Basissatz (CCSD(T)/tvzpp). Weiterhin erfolgte die Veränderung des Basissatzes auf cc-pVTZ-Basissatz<sup>[175,176]</sup> (CCSD(T)/cc- und aug-cc-pVTZ<sup>[175,176]</sup> (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ).

Auf dem Coupled-Cluster-Niveau fand auch eine Nachoptimierung aller Minimumstrukturen statt. Die Übergangszustände konnten mit GAUSSIAN auf dem Niveau nicht nochmal optimiert werden, da GAUSSIAN die notwendigen zweiten Ableitungen zur Berechnung der Kraftkonstanten fehlen. Alle der verwendeten Basissätze stellen Triple-zeta-Basissätze dar, wobei cc-pVTZ und aug-cc-pVTZ zusätzlich korrelationskonsistent sind. Darüber hinaus besitzt der aug-cc-pVTZ-Basissatz weitere Polarisationsfunktionen.

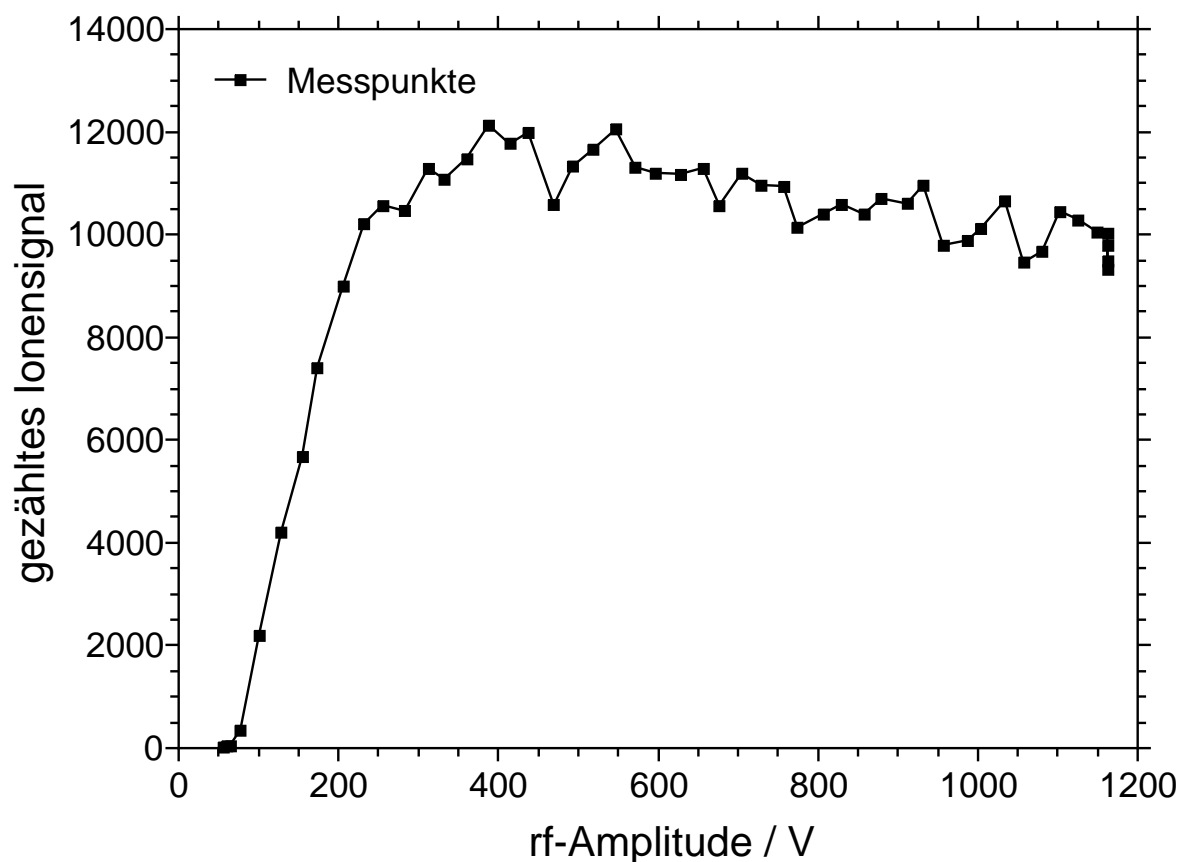
Die Durchführung der Rechnungen erfolgte auf einem Verbund von zwei Desktop-PCs. Der erste PC hat einen AMD Phenom II X4 980 (3.7 GHz) mit 16 GB DDR3-RAM und 750 GB Festplatte. Im Laufe der Arbeit wurde der zweite Rechner hinzugefügt bestehend aus einem Intel i7 4770 (3.4 GHz) mit 32 GB RAM und einer 1 TB-Festplatte.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Transmissionsspektren der Oktopole

#### 4.1.1 Allgemeine Betrachtungen

*Rf*-Scans sollen die Transmissionseigenschaften eines Multipols in Abhängigkeit von der Amplitude der Wechselspannung ermittelt werden. Dazu wird die Amplitude am Frequenzgenerator verändert und anschließend das Ionensignal gemessen. Nach Abschluss der Messung kann eine Auftragung des Ionensignals gegen die Wechselspannungsamplitude erfolgen.



**Abbildung 4.1:** *rf*-Scan des linearen Oktopols in der Ionisationskammer,  $L1 = 10 \text{ V}$ , 30 Sweeps,  $p_{\text{IZ}}(\text{HCl}) = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $m/z = 36$  und 10 MHz Frequenz.

Ein solcher Graph eines *rf*-Scans ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Anhand der *rf*-Scans kann veranschaulicht werden, wie sich die Transmission der Ionen in Abhängigkeit von der Wechselspannung verhält. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ionen bei ausgeschalteter *rf*-Spannung (0 V) gar keine Führung in dem Oktopol erhalten und nicht den Detektor erreichen. Schon bei einer Erhöhung der Amplitude auf etwa 100 V Spitze-zu-Spitze-Spannung erreichen rund 20% der Ionen das Channeltron. Dieser Anstieg an Transmissionsleistung des Oktopols setzt sich fort, bis bei etwa  $V = 400$  V das Maximum der Transmission erreicht wird. Dabei zeichnet sich in den Scans eine Art Plateau der Führungseffizienz ab, wobei dieses mit steigender Wechselspannung einen leichten Abfall verzeichnet. Die höchste aufgenommene Spannung beträgt 1150 V bei der die Transmittierung von noch etwa 80% der Ionen erfolgt.

Während der Messung der Wirkungsquerschnitte wurde stets darauf geachtet, dass eine *rf*-Spannung im Bereich des Transmissionsplateaus eingestellt war. Im Laufe der vorbereitenden Messungen für die Untersuchungen in einem neuen Reaktionssystem werden *rf*-Scans für alle möglichen Spezies durchgeführt. Im Rahmen der untersuchten Reaktionssysteme zeigten alle Spezies bei einer *rf*-Amplitude von etwa  $V = 500$  V eine sehr hohe Transmission. Da diese Untersuchungen zu zeitaufwendig sind, um sie zu Beginn jedes Messtags zu wiederholen, wurde jeweils nur ein *rf*-Scan stellvertretend durchgeführt.

In der Bachelorarbeit von Falk Niefind<sup>[177]</sup> erfolgte auch eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der *rf*-Spannung auf die Transmission der Ionen durch die Multipole. Bestandteil der Arbeit war neben der Veränderung der Amplitude und der Translationsenergie der Ionen auch die Veränderung der Wechselspannungsfrequenz. Im Rahmen seiner Arbeit stellte sich heraus, dass eine geringe Abweichung der Frequenz ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss auf die Transmissionsraten hat.

Wenn allerdings der Unterschied größer 0.5 MHz beträgt, verändert sich dieses Verhalten teilweise drastisch. Mit den verbauten Anpassschaltungen konnten experimentell nur Frequenz im Bereich von 9.5 MHz bis 10.5 MHz untersucht werden. Außerhalb des Bereiches sind die Anpassschaltungen nicht auf die Oktopole abstimmbare. Allerdings ist dieser Bereich im regulären Messbetrieb ausreichend.

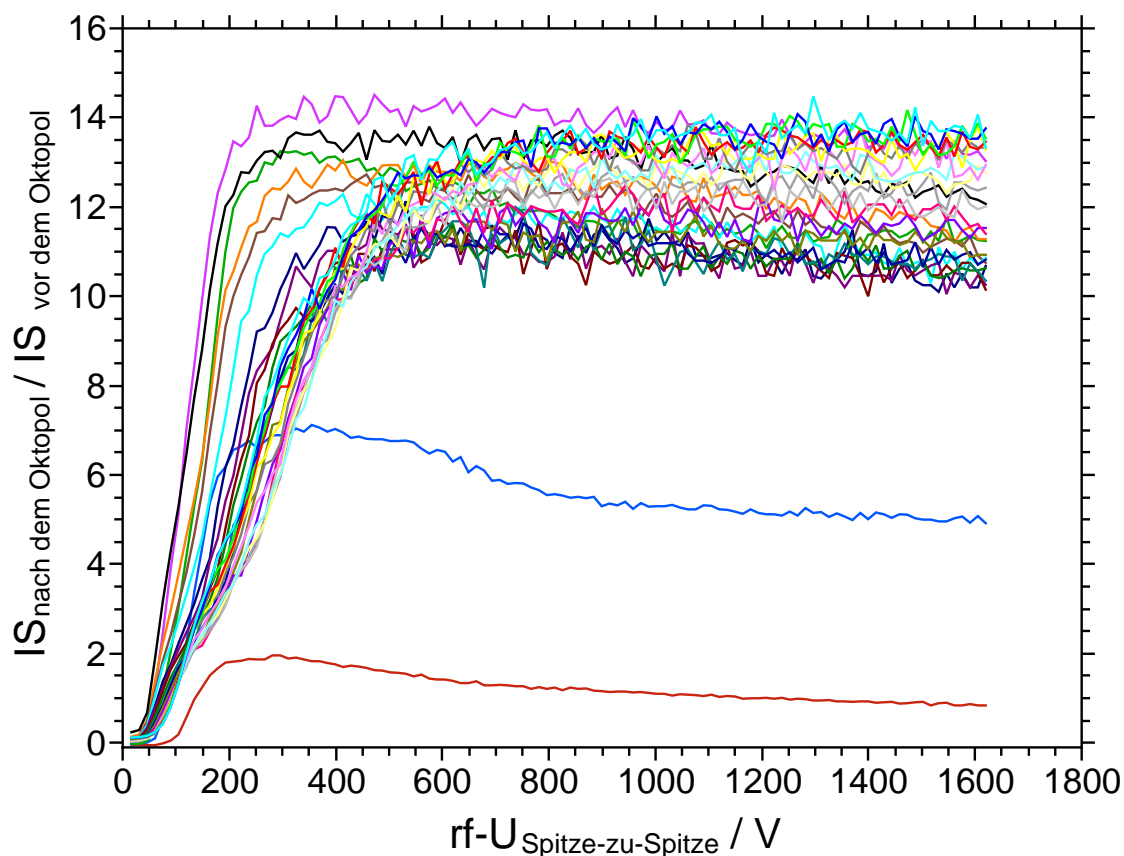
Bei der Betrachtung des Transmissionsverhaltens bei hohen kinetischen Energien zeigt der konische Oktopol ein unerwartetes Verhalten. Eine Erklärung ist die Tatsache, dass neben der Transmission auch noch eine Fokussierung der Ionen stattfindet.



Außerdem haben die Ionen durch den linearen Oktopol eine gewisse Stabilität in ihren Trajektorien erhalten, weshalb eine ausgeschaltete *rf*-Spannung am konischen Oktopol nicht zu einem Totalverlust der Ionen führen muss.

#### 4.1.2 Absolute Transmission

In diesem Abschnitt erfolgt die Präsentation der Ergebnisse zur Bestimmung der absoluten Transmissionsraten. Für die Messungen fand der Umbau der Apparatur zur Untersuchung der thermionische Emmission<sup>[158]</sup> statt. Die durchgeführten Maßnahmen waren der Einbau eines Oktopols und die Veränderung des Linsensystems. Der genaue Aufbau ist im Kapitel 3.4 dargelegt.



**Abbildung 4.2:** Übersicht über die *rf*-Scans des Experiments für die Bestimmung der absoluten Transmission bei 10 MHz Frequenz und einem Kaliumionenemitter. Auf eine Legende wurde verzichtet, da ausgewählte Kurven im weiteren Verlauf diskutiert werden.

Das Ziel dieses Versuchs bestand in der Messung der absoluten Transmissionsraten des Oktopols. Dafür erfolgte die Messung eines kleinen Anteils des Ionenstroms vor dem Eintritt in den linearen Oktopol und den verbleibenden Großteil nach dem Multipol.

Da die beiden Ionenströme zeitgleich gemessen werden konnten, war es zu jedem Zeitpunkt möglich, das Verhältnis der beiden Ströme zueinander zu bilden. Mittels des Verhältnisses und der Betrachtungen des Aufbaus lässt sich die absolute Transmission des Oktopols ermitteln.

In Abbildung 4.2 sind die aufgenommenen Messkurven zu sehen.

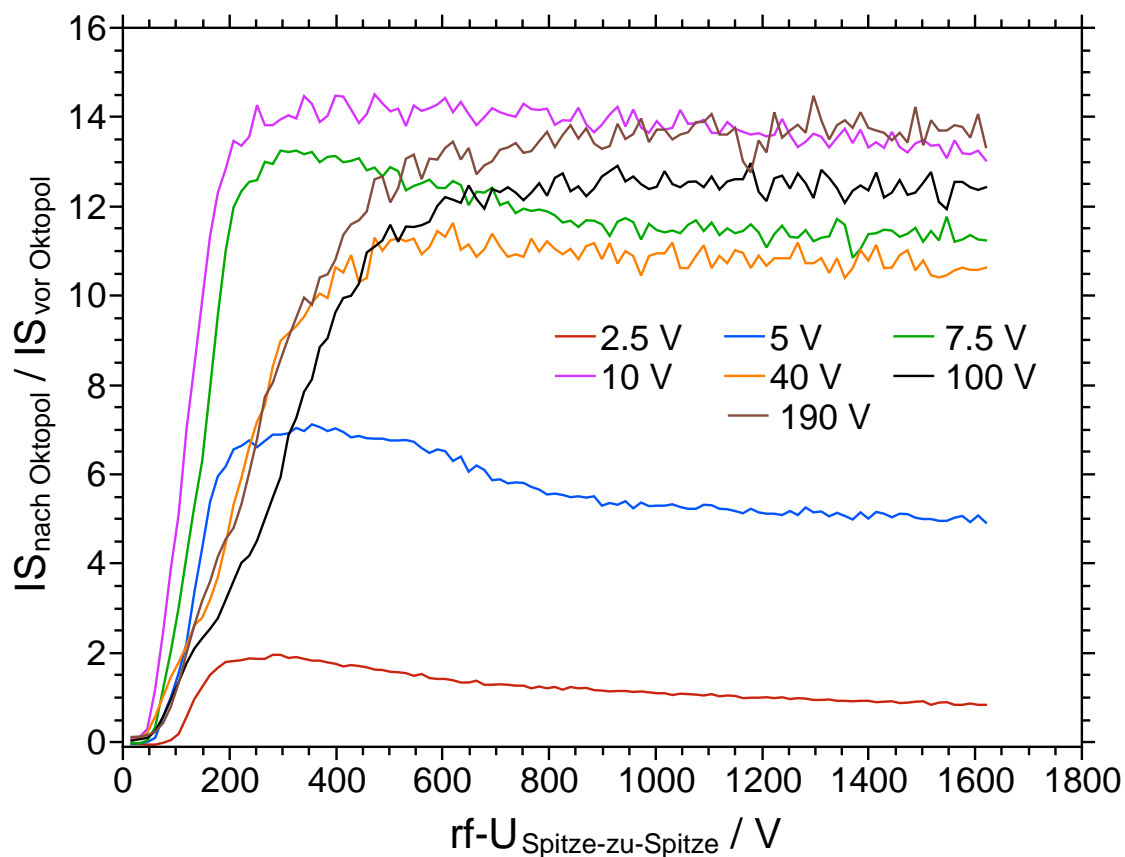
Da die Details bei den meisten Kurven kaum erkennbar sind, soll anhand dieser Abbildung lediglich eine quantitative Diskussion erfolgen. Durch die Variation der beiden Potentiale erfolgte die Veränderung der kinetischen Energie der Ionen. Die Einstellung der Spannungen erfolgte unter Berücksichtigung eines gleichen Potentialgradienten im Emitterbereich zwischen den Messungen.

Alle Messkurven starten bei etwa Null, was bedeutet, dass keine Ionen den Detektor erreichen. Mit zunehmender *rf*-Amplitude steigt die Anzahl der Ionen, die am Detektor ankommen. Dieses Verhältnis scheint ein Maximum zu durchlaufen bevor es wieder leicht absinkt. Die meisten der aufgenommenen Kurven zeigen auch ähnliche Maximal- bzw. Plateauwerte für das Ionenverhältnis. Zur Bewertung des Maximums ist zu beachten, in welchem Verhältnis die Ionen detektiert werden. In der Apparatur sind 95%-Transmissionsnetze verbaut, d.h. dass 95% der ankommenden Teilchen das Netz ungehindert passieren und 5% mit den Drähten des Netzes wechselwirken. Diese fünf Prozent können anschließend als Strom am Netz detektiert werden.

In dem Aufbau sind beginnend an der Referenzlinse vor dem Oktopol zwei Netze für die Referenzlinse verbaut und noch ein weiteres Netz an der Masselinse zwischen Referenz und Oktopol. Nach dem Oktopol an der Masselinse ist auf ein Netz verzichtet worden. Die Detektorplatte sollte durch die Masselinse auch ohne Netz von dem *rf*-Feld des Multipols abgeschirmt werden. Die erwähnten Linsen befinden sich auf dem gleichen Stangensystem wie der Oktopol, wodurch die Abstände und parallelen Ausrichtungen wohl definiert sind.

An der Referenzlinse sollten somit 9.75% des Ionenstroms ( $5\% + 4.75\%$ ) ankommen und 85.74% an der Detektorplatte. Diese Zahlen ergeben ein maximales Verhältnis von 8.79. Da in Abbildung 4.2 Werte deutlich oberhalb von zehn zu erkennen sind, muss es eine Fehlerquelle geben. Eine Möglichkeit ist, dass die vorderen Netze eine deutlich höhere Transmission haben als angegeben. Dies wäre zum Beispiel möglich, wenn bei der kleinen Öffnung in der Linse verhältnismäßig viele „Löcher im Netz“ über das Loch in der Linse geklebt worden.

Eine weitere Option, welche zu größeren Quotienten führen würde ist, dass die Netze an der Referenzlinse zu einem größeren Teil einander überdecken. Der Abstand der beiden Netze in Flugrichtung ist relativ gering, so dass das zweite Netz vielleicht effektiv eine höhere Transmission besitzt. Denkbar wäre, dass nicht alle Drähte des zweiten Netzes vollständig von dem Ionenstrahl „beleuchtet“ werden.

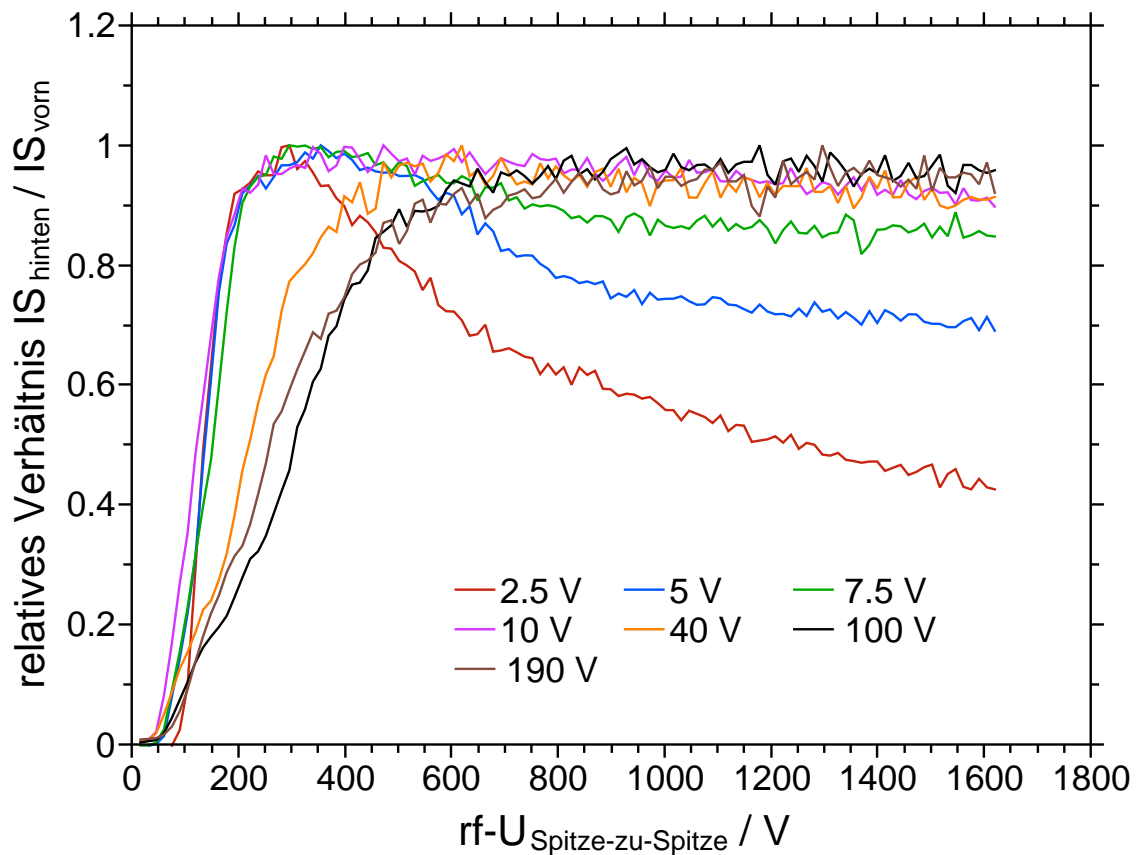


**Abbildung 4.3:** Auswahl an rf-Scans im Experiment für die absolute Transmission bei 10 MHz Frequenz und einem Kaliumionenemitter.

In Abbildung 4.3 sind nur sieben ausgewählte Messkurven für unterschiedliche Repellerspannung aufgetragen. Die Abziehlinsen besitzt dabei stets das notwendige Potential, um einen Unterschied von 200 V zu gewährleisten. Alle nachfolgenden Linsen wiederum liegen auf Masse, so dass die Repellerlinse gleichzeitig auch die kinetische Energie der Ionen definiert. Gemessen wurde in einem Bereich von 2.5 bis 190 V, die Kurven für die kleinste und größte Energie sind in der Darstellung enthalten. In der Abbildung ist bereits zu erkennen, dass offensichtlich die beiden Messungen mit den langsamsten Ionen zu niedrigen Transmissionsraten führen. Diese Ionen müssen aber nicht zwangsläufig im Oktopol verloren gehen, sondern es könnte auch

auf der Strecke zwischen Referenzlinse und Oktopol bzw. Oktopol und Detektorlinse passieren. Kritischer scheinen gerade die Übergänge zwischen den verschiedenen Abschnitten im Experiment zu sein. Für die Transmission der Ionen ist somit eine gewisse Mindestgeschwindigkeit nötig, damit die Führung der Ionen im Experiment erfolgreich ist.

Der leichte Abfall des Teilchenverhältnisses mit steigender  $rf$ -Spannung ist häufiger beobachtet worden. Es wäre möglich, dass die Teilchen ab einem gewissen Geschwindigkeits-zu- $rf$ -Amplitudenverhältnisses durch die hohen Spitzen-Spannungen aus dem stabilen Führungsradius hinausbeschleunigt werden, bevor eine Umpolung stattfindet. Ionen mit stärker ausgelenkten Trajektorien wären vermutlich eher davon betroffen, als Ionen mit einer geringen Auslenkung von der Spektrometer-achse.



**Abbildung 4.4:** Eine Auswahl an  $rf$ -Scans des Experiments für die Bestimmung der absolute Transmission bei 10 MHz Frequenz und einem Kaliumionenemitter in relativer Auftragung gegen die maximale Transmission.

Mit Hilfe der Auftragung der relativen Transmission bei verschiedenen Translationsenergien der Ionen (normiert auf den Maximalwert der entsprechenden Kurve) kann

der Verlauf der Transmissionseffizienz besser dargestellt werden.

Es hatte sich bereits in der vorangegangenen Abbildung 4.3 angedeutet, dass die Transmissionspektren bei unterschiedlichen  $rf$ -Spannungen ihre maximale Transmissionseffizienz besitzen. In dieser relativen Auftragung wird deutlich, dass sich mit steigender kinetischer Energie dieses Maximum zu höheren  $rf$ -Spannungen verschiebt. Der Zusammenhang ist leicht anschaulich zu erklären. Schnellere Ionen besitzen eine höhere kinetische Energie und es bedarf einer größeren Kraft sie in ihrer Flugbahn abzulenken. Diese größere Kraft kann ein stärkeres  $rf$ -Feld (höhere Amplitude) aufbringen.

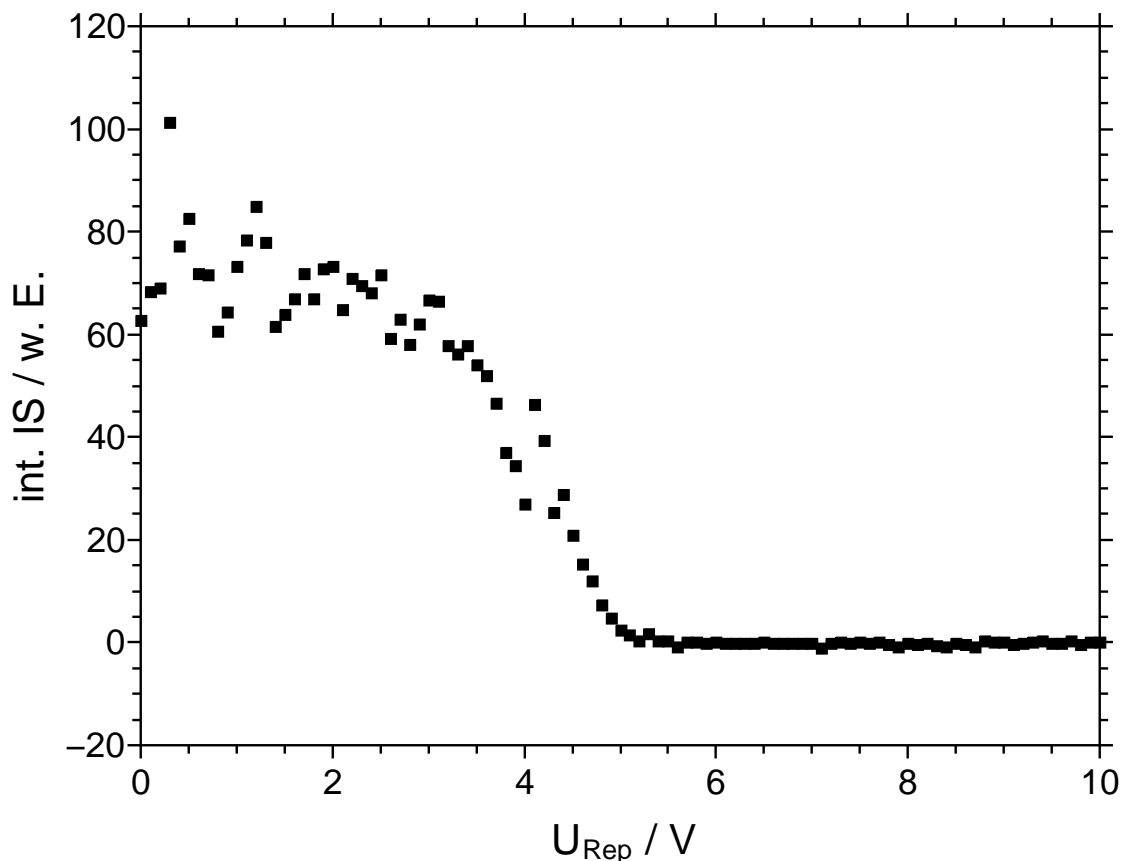
Um eine Aussage über die Fähigkeit des Multipols zur Führung der Ionen zu treffen, sind verschiedene Aspekte zu beachten, z.B. die Geschwindigkeit der Ionen. Während sich in diesen Experimenten gezeigt hat, dass schnellere Ionen ähnlich gut geführt werden, ergeben sich Unterschiede bei niedrigen kinetischen Energien. Dies könnte allerdings am Aufbau und nicht direkt am Multipol liegen. Des Weiteren zeigt sich in den Messungen, dass sich die Breite des Plateaus für die optimalen Transmissionsverhältnisse verändert. Diese ist besonders dann wichtig, wenn Ionen verschiedener Masse-zu-Ladungsverhältnisse geführt werden sollen. Die Effizienz der Führung im Oktopol scheint aber bei 100% zu liegen, wenn die experimentellen Größen richtig gewählt worden sind, wie Amplitude der  $rf$ -Spannung, Frequenz selbiger, sowie geometrischer Aufbau, Translationsenergie und Masse-zu-Ladungsverhältnis.

An genau dieser Stelle sind sorgfältige Rechnungen mit Hilfe der Gleichungen von Gerlich<sup>[98]</sup> und unter Nutzung von Programmen wie SIMION<sup>[178]</sup> in dieser Arbeit von Nöten. Allerdings hat sich gerade bei Letzterem gezeigt, dass die Skalierung und Güte der Simulationen einen großen Einfluss auf die Qualität der Simulation haben können. Simulationen mit nicht ausreichend hoher Qualität geben Trajektorien aus, welche nicht mit der Realität übereinstimmen. Daher muss ein besonderes Augenmerk auf die Simulationsrandbedingungen gelegt werden.

## 4.2 Bestimmung von $E_{kin}$ mittels retarding-field Analysen

Die kinetische Energie der Ionen ist einer der beiden Messparameter in den Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes. Die Bestimmung und Überprüfung der kinetischen Energie ist somit eine zentrale Voraussetzung für die Experimente.

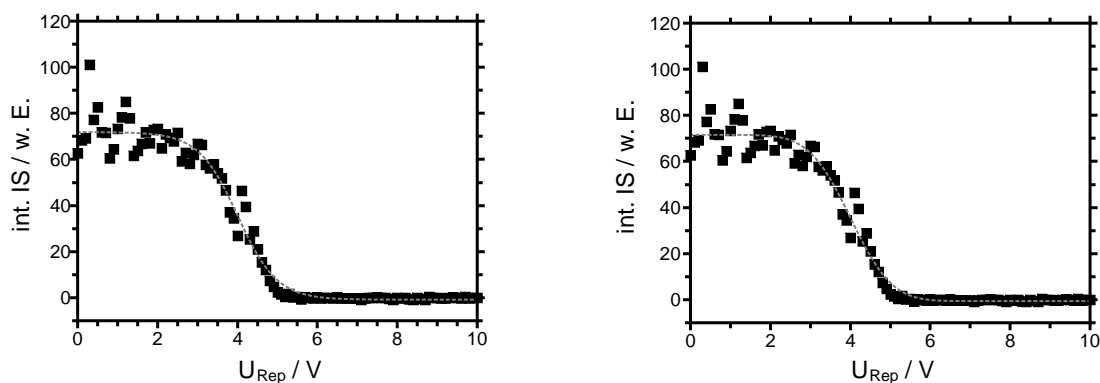
Unter Ausnutzung der Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen und elektrostatischen Feldern erfolgt die Beschleunigung bzw. Abbremsung von Ionen. Während die L1-Linse mittels eines abstoßenden Potentials die Ionen beschleunigt, bremst die Retardinglinse die geladenen Teilchen ab. Bei einer retarding-Field Analyse erfolgt die Messung des Ionensignals in Abhängigkeit des abstoßenden Potentials der Retardinglinse<sup>[179]</sup>. Die Messroutine ist in Kapitel 3.6.1 beschrieben worden. In Abbildung 4.5 ist eine entsprechender Graph dargestellt.



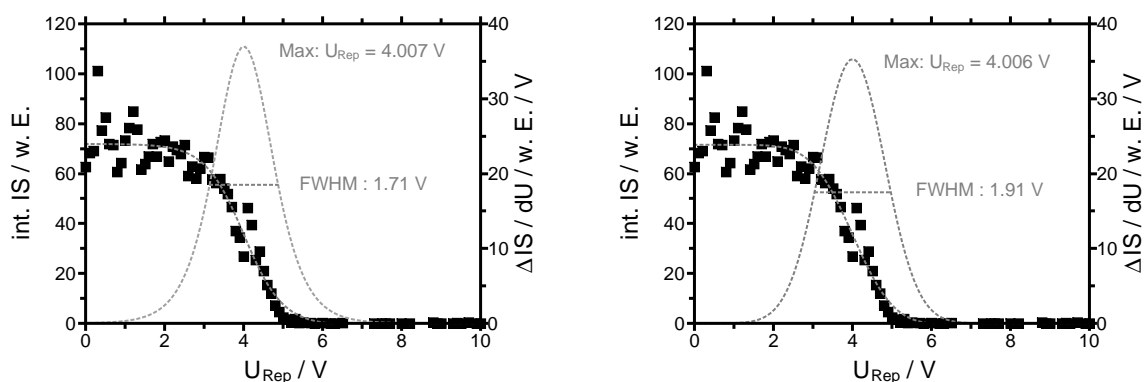
**Abbildung 4.5:** Darstellung einer retarding-Field-Analyse, wobei das integrierte Ionensignal (int. IS) gegen die Spannung des Repellers aufgetragen ist.

An die Messdaten kann eine entsprechende sigmoidale Verteilungsfunktion angepasst werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten für solch eine Funktion, wie die

Gauß- oder Boltzmannverteilung (siehe Abbildung 4.7). Für beide Funktionen gibt es Argumente. Für eine Boltzmannverteilung der Ionengeschwindigkeiten spricht, dass die kinetische (Start-)Energie der Teilchen bei Raumtemperatur dieser Funktion folgt. Stellt die Startgeschwindigkeit der Teilchen den dominanten Faktor dar, ist diese Funktion zu verwenden. Ist jedoch der Ionisationsort die treibende Kraft der Geschwindigkeitsverteilung, wäre die Gaußverteilung auf Grund des gaußschen Strahlenprofils des Lasers geeigneter. In diesem Fall wäre die Ausdehnung des Laserstrahls senkrecht zu seiner Ausbreitungsrichtung entscheidend. Die Anpassung der Messdaten mit beiden Funktionen liefert ähnliche Restfehlerquadrate. Bezüglich der Abweichung des Fits sind in der Regel die Schwankungen des integrierten Ionensignales entscheidender. Es kommt vermutlich auch zu einem Einfluss von beiden Effekten.



**Abbildung 4.6:** Vergleich der Fitfunktionen für dieselbe retarding-field-Messung - links Boltzmannverteilung, rechts Gaußverteilung.



**Abbildung 4.7:** Ähnliche Darstellung wie in Abbildung 4.6, aber mit erster Ableitung (entspricht der Dichtefunktionen) und eingezeichneter Halbwertsbreite - links Boltzmannverteilung, rechts Gaußverteilung.

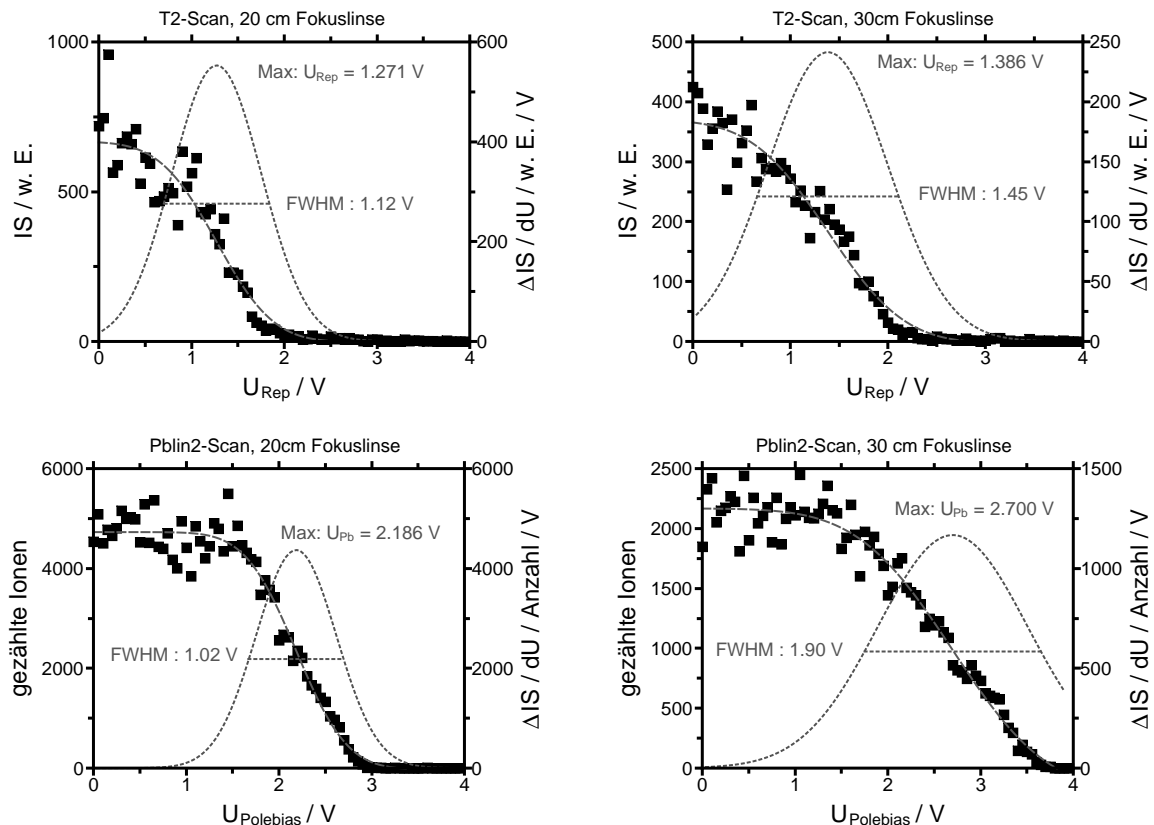
Die in diesen Graphen eingezeichnete Halbwertsbreite ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie der Anzahl der erzeugten Ionen und auch der Justage des Laserstrahlengangs durch die Ionisationskammer.

Falls der Strahl nicht parallel zu L1 die Ionisationszone durchläuft, verändert sich der Abstand des Ionisationsortes zur L1-Linse in Ausbreitungsrichtung. Also Folge davon erfahren die Ionen eine unterschiedlich starke Beschleunigung.

Bei zu hohen Ionendichten im Fokusbereich beeinflussen sich die Teilchen über die Coulombabstoßung untereinander, dies führt zur Verbreiterung der Energieverteilung. Eine noch deutlichere Verbreiterung findet statt, wenn mehrfach geladene Ionen entstehen, welche anschließend dissoziieren. In den Kinetic Energy Release-Analysen (KER) wird gerade die Verbreiterung der Energieverteilung durch die Coulombexplosion untersucht, um die freigesetzte kinetische Energie zu ermitteln<sup>[180]</sup>.

Nach dem Umbau der Ionisationszone gab es die Möglichkeit auch *retarding-field*-Analysen unter Nutzung eines linearen Oktopols durchzuführen. Die Vorteile der Konfiguration ist zum einen die längere Strecke auf welcher das abstoßende Potential wirken kann. Zum Anderen befinden sich die Ionen nach dem Durchlaufen des ersten Oktopols schon auf stabilen Flugbahnen und behalten diese auch während des Abbremsvorgangs im zweiten linearen Oktopol. Die folgenden Messungen fanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Sebastian Schmidt statt<sup>[156]</sup>.





**Abbildung 4.8:** Übersicht der retarding-field Messungen mit den beiden Fokuslinse und zwei verschiedenen Messanordnungen.

Die vier retarding-field-Messungen in Abbildung 4.8 wurden an einem Tag mit der umgebauten Apparatur aufgenommen. Es können deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren und Fokuslinse erkannt werden. Auch wenn in der Darstellung nur vier Messungen abgebildet sind, so sind diese für die durchgeführten Untersuchungen repräsentativ.

Ein genereller Trend zeichnet sich dahingehend ab, dass die Fokuslinse mit zwanzig Zentimeter Brennweite zu schmalere kinetischen Energieverteilungen der Ionen führt. Dies kann durch den Umstand erklärt werden, dass das elektrische Feld zur Beschleunigung der Ionen nicht homogen ist. Dadurch, dass die Teilchen im Oktopolfeld ionisiert werden und die L1-Linse sich vor dem Oktopol befindet, erfahren die Ionen nur die Kraft gemäss des Anteils des L1-Linsenpotentials am Ionisationsort. Der Feldeingriff der abstoßenden Linse ist entlang der Mittelachse des Oktopols weitreichender als auf der Höhe der Stäbe. Somit erfolgt auch eine stärkere Beschleunigung der Ionen von der L1-Linse weg auf der Mittelachse als am Rand.

Durch die Veränderung der Brennweite der Fokuslinse (30 cm  $\rightarrow$  20 cm) verändert sich das Strahlprofil am Fokuspunkt. Eine kürzere Brennweite führt zu einer kür-

zeren Rayleighlänge und damit auch kleinerem Volumen in welchem die Ionisation wahrscheinlich ist. Ein kleineres Volumen bedeutet im Umkehrschluss aber auch eine höhere Ionendichte und somit eine größere Coulomb-Wechselwirkung der Teilchen untereinander.

Ein weiterer experimenteller Aspekt ist, der Durchmesser des Laserstrahles auf der Höhe der Oktopolstäbe. Der Strahlenquerschnitt muss so klein sein, dass eine ungehinderte Durchquerung des Multipols gewährleistet ist. Außerdem ergibt sich die praktische Überlegung, ob die Fokuslinse im Hochvakuum angebracht werden soll. Der Vorteil wäre die Option zu noch kürzeren Brennweiten zu wechseln. Ein Nachteil wäre die schwierige Justage/Veränderungsmöglichkeit der Linse innerhalb der Hochvakuumkammer.

Bei der Betrachtung der Messungen im Vergleich ist festzustellen, dass bei den Messungen mit der 20 cm Linse die Ionensignale höher sind. Dies spricht dafür, dass Ionen im anderen Verfahren vermutlich diskriminiert werden. Da auch eine andere mittlere kinetische Energie für die Ionen gemessen wird, scheinen Ionen unterschiedlicher kinetischer Energie unterschiedlich stark betroffen zu sein. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass nicht auch mit der anderen Fokuslinse die gleiche kinetische Energieverteilung erzeugt wird, aber sie kann nicht gemessen werden.

Das könnte damit erklärt werden, dass sich die Ionen teilweise auf Trajektorien befinden, die an der Retardinglinse nicht mehr eine ausreichende Führung erfahren. Diese Überlegung wird dadurch gestützt, dass beim Einstellen der Spannungen für die *retarding-field*-Messung das Ionensignal abnimmt. Diese Tatsache ist auch nicht verwunderlich, weil die sonstigen Spannungen bei der Optimierung auf das Ionensignal ermittelt worden sind und somit wichtige Parameter der Transmissionseffizienz innerhalb des Spektrometers sind.

Es wäre durchaus möglich die Linsen bezüglich ihre Transmissionseigenschaften in der *retarding-field* Messung zu optimieren. Dadurch würde allerdings ein größerer Unterschied zu den restlichen Messungen erzeugt.

Des Weiteren gibt es auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden. Dabei zeigt sich, dass die *retarding-field*-Messung über den Polebias des zweiten linearen Oktopols bei der Linse mit 30 cm Brennweite zu einer breiteren Energieverteilung führt. Das Bild dreht sich hingegen um, wenn die Brennweite der Linse verkürzt wird. Im Allgemeinen zeigen jedoch die T2-Linsen-Scans deutlich geringere Ionenzahlen,

weswegen die Messungen über die Variation des Polebias mehr Gewicht beizumessen ist. Die Tatsache beruht vermutlich auf der optimaleren Führung der Ionen, wenn die Abbremsung im Oktupolfeld stattfindet.

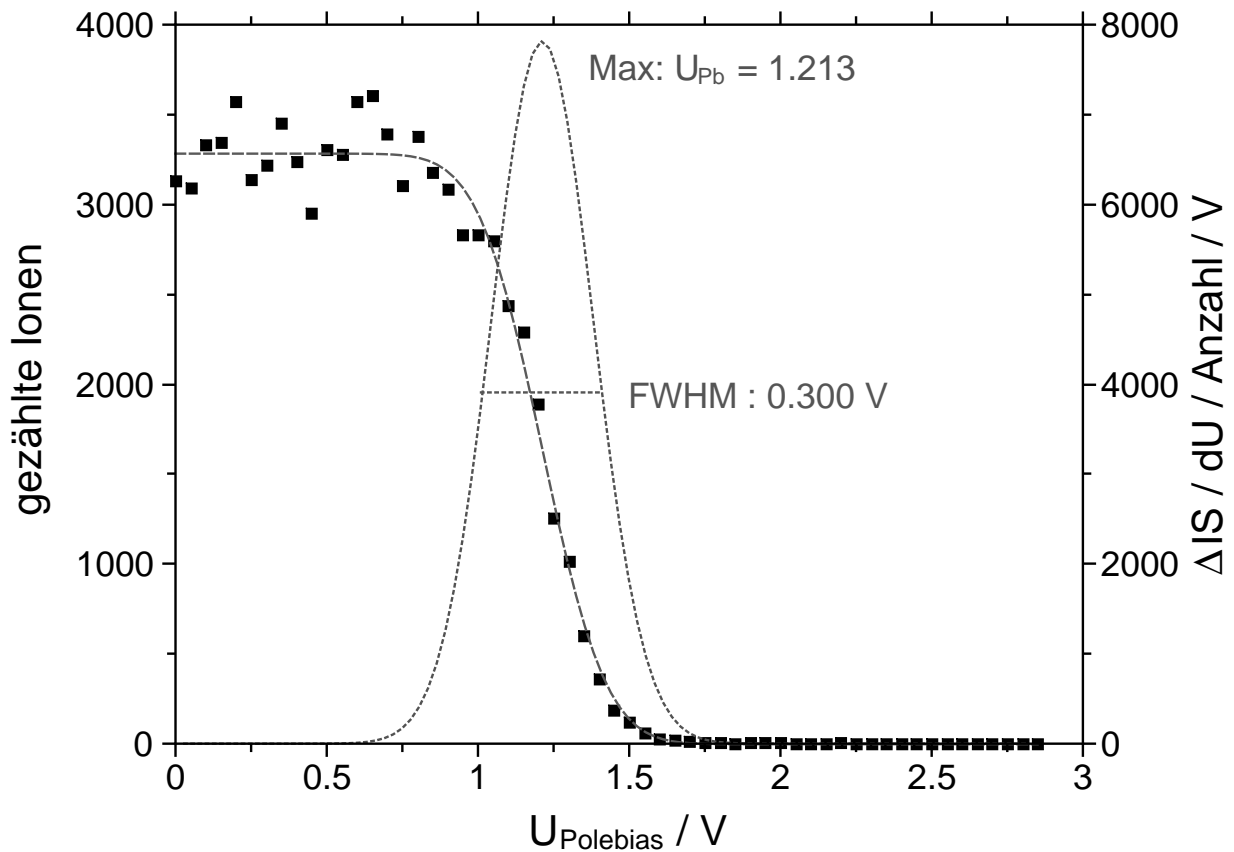
In der Folge fand die Bestimmung der kinetischen Energie für  $HCl^+$  im  $HCl^+ + H_2$ -System mit dem Polebias des zweiten linearen Oktupols statt. Es wurde außerdem in der umgebauten Apparatur die 20 cm Fokuslinse verwendet.

Für die verschiedenen Reaktionssysteme (und experimentellen Aufbauten) wurden unterschiedliche Stoßenergien untersucht. In der nachfolgenden Tabelle 4.1 sind die L1-Linsenspannungen und daraus resultierende kinetischen Laborenergien, sowie Stoßenergien im center-of-mass-System aufgeführt.

**Tabelle 4.1:** Aufführung der L1-Linsenspannung in V und den resultierenden kinetischen Energien in eV

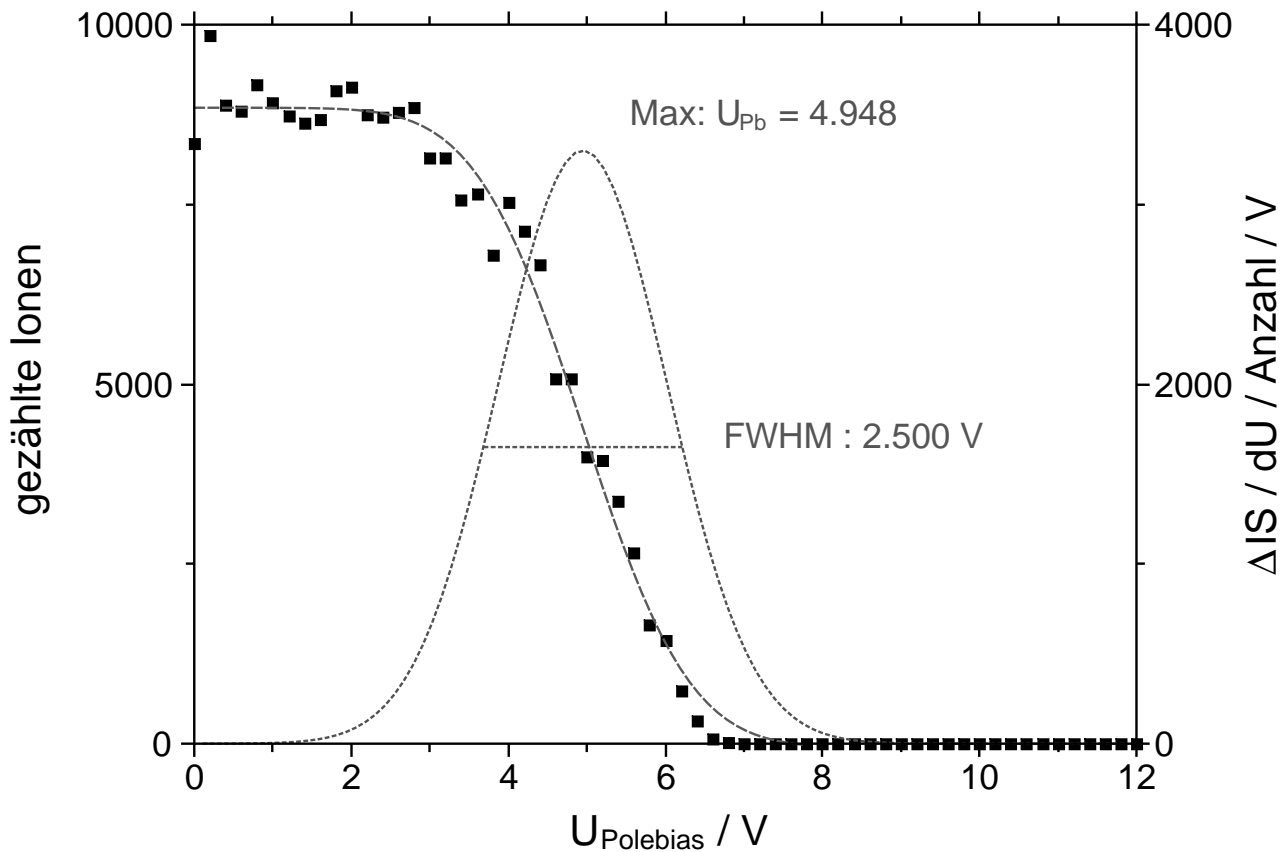
$HCl^+ HCl$			$DCI^+ HCl$			$HCl^+ H_2$		
$U_{L1} / V$	$E_{lab} / eV$	$E_{cm} / eV$	$U_{L1} / V$	$E_{lab} / eV$	$E_{cm} / eV$	$U_{L1} / V$	$E_{lab} / eV$	$E_{cm} / eV$
1	0.4	0.2	1.01	0.404	0.2	1	1.20	0.031
2.5	1.0	0.5	2.53	1.012	0.5	10	4.99	0.131
3.75	1.5	0.75	3.8	1.52	0.75	30	14.21	0.372
5.0	2.0	1.0	5.07	2.028	1.0			
7.5	3.0	1.5	7.6	3.04	1.5			
10	4.0	2.0	10.13	4.052	2.0			

Für das Reaktionssystem  $HCl^+ + H_2$  ist je eine kinetische Energieanalyse in den Abbildungen 4.9, 4.10 und 4.11 zu sehen. In diesen Graphen ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie der Ionen und der Halbwertsbreite der Verteilung selbiger zu erkennen.



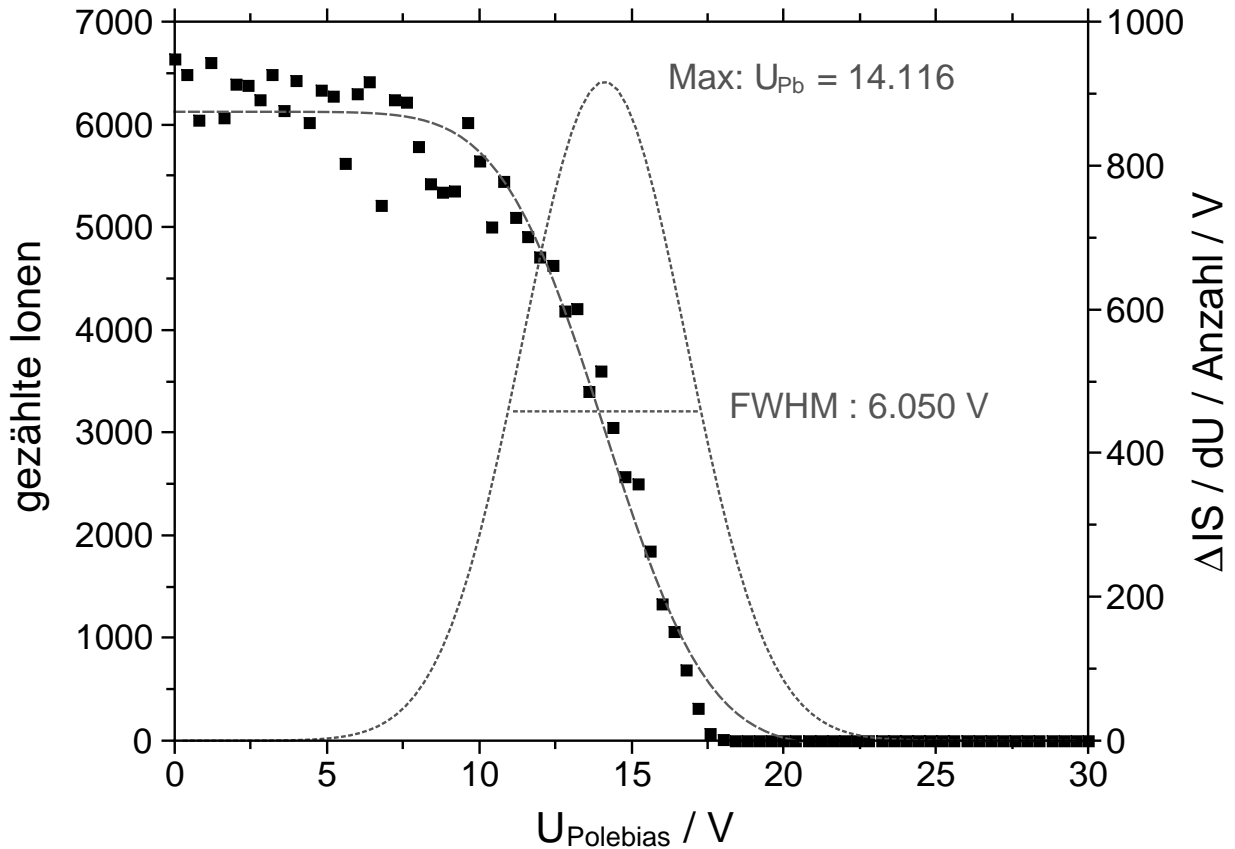
**Abbildung 4.9:** Darstellung einer retarding-field-Analyse ( $L1 = 1V$ ), wobei die gezählten Ionen gegen die Spannung des Polebias aufgetragen ist.

Wie zu erwarten steigt die mittlere kinetische Energie der Ionen an, wobei zu niedrigen Werten hin eine Art Schwelle aufzutreten scheint. Zusätzlich verdoppelt sich das Ionensignal von  $L1 = 1V$  zu  $L1 = 10V$ , bevor es im Anschluss daran wieder leicht sinkt. Auch diese Tatsache lässt sich mit einer Art Mindestgeschwindigkeit erklären, da die Transmissionseigenschaften erst mit steigender Translationsenergie der Ionen optimal werden.



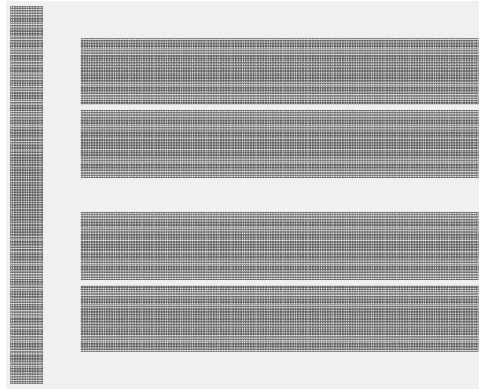
**Abbildung 4.10:** Darstellung einer retarding-field-Analyse ( $L1 = 10\text{V}$ ), wobei die gezählten Ionen gegen die Spannung des Polebias aufgetragen ist.

Eine weitere Auffälligkeit betrifft die Halbwertsbreite der Energieverteilung. Diese nimmt mit steigender mittlerer Translationsenergie deutlich zu. Das ist auch mit dem Aufbau zu erklären. Bereits in einem vorherigen Abschnitt wurde die Form des beschleunigenden Feldes ansatzweise erläutert. Diese Form ist ebenfalls an der Stelle für die zunehmende Unschärfe der kinetischen Energie verantwortlich.



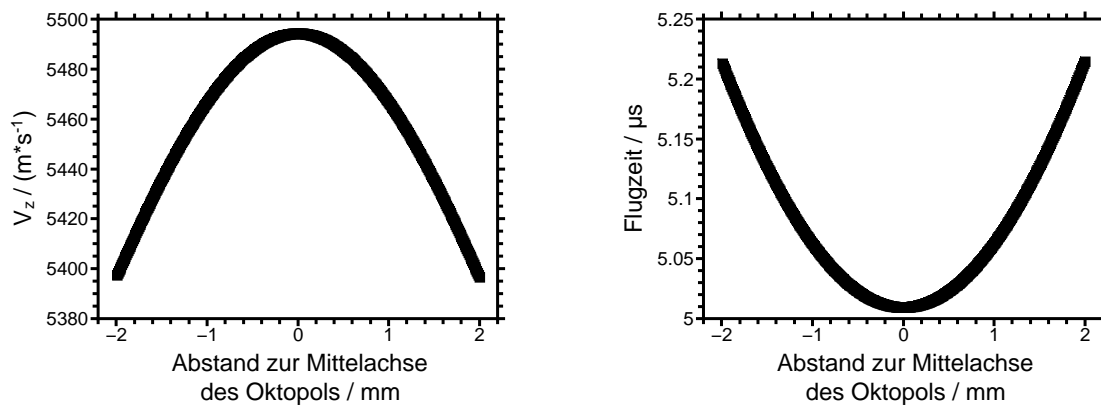
**Abbildung 4.11:** Darstellung einer retarding-field-Analyse ( $L1 = 30V$ ), wobei die gezählten Ionen gegen die Spannung des Polebias aufgetragen ist.

Mit dem Programm SimIon<sup>[178]</sup> konnten verschiedene Simulationen bei den unterschiedlichen Startparametern erfolgen. Dabei hat sich gezeigt, dass besonders die Entfernung des Startpunktes von der Mittelachse des Oktopols einen entscheidenden Einfluss auf die kinetische Energie und somit Flugzeit hat. Diese Einflüsse konnten erst bei Simulationen mit sehr hoher Auflösung ermittelt werden. Eine Darstellung der verwendeten Geometrie ist in Abbildung 4.12 zu sehen.



**Abbildung 4.12:** Verwendete Geometrie zur Beschreibung des Ionisationsbereiches nach dem Umbau.

In den Simulationen fand ein Maßstab von 0.05 Millimeter pro Grid units Verwendung. In der Rechnung sind die ersten 23.75 mm des linearen Oktopols enthalten (siehe Abbildung 4.12). Bei den Refinekriterien erfolgte die Einstellung des bestmöglichen Konvergenzkriteriums von  $10^{-7}$ . Die Simulationen wurden auf dem damaligen Arbeitsplatzrechner (i5-4570, 8 GB RAM) durchgeführt. Diese Rechnungen stellen eine Fortsetzung bzw. genauere Betrachtung der Simulationen bezüglich des Einbaus des zweiten linearen Oktopols in die Apparatur dar, welche hauptsächlich von Franziska Unger 2013 angefertigt wurden.



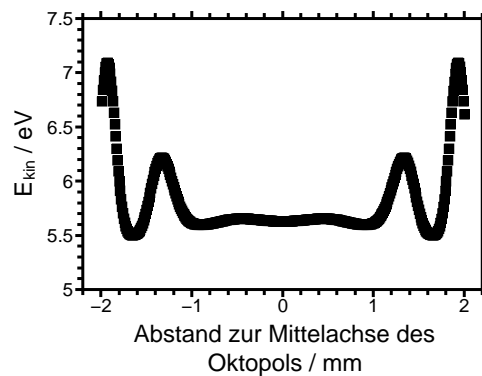
**Abbildung 4.13:** Links beobachtete Geschwindigkeit in Spektrometerrichtung ( $z$ ) und rechts Flugzeit in Abhängigkeit von dem Abstand der Ionen zum Entstehungszeitpunkt zur Mittelachse des Oktopols.

In den Untersuchungen lag der Fokus auf der kinetischen Energie in Abhängigkeit von der Position des entstehenden Ions. Da die Richtung der thermischen Bewegung der Neutralteilchen an jedem Ort in der Ionisationszone statistisch gesehen gleich ist, wird lediglich auf die Position Bezug genommen. Die dargestellten physikalischen Messgrößen wurden am Ende der erfassten Flugstrecke ausgewertet, wobei auf der X-Achse

die Position des Ionisationsortes aufgetragen ist.

Die Beschreibung des elektrischen Feldes ausgehend von der L1-Linse wurde schon zweimal in dieser Arbeit beschrieben. Von dem Bild ausgehend ist die Zunahme der Flugzeit bei gleichzeitiger Abnahme der Geschwindigkeit in  $V_z$ -Richtung zu erwarten gewesen. Diese beiden Zusammenhänge sind in der Darstellung 4.13 zu erkennen.

Für die Betrachtung der Stoßenergie der Reaktion ist allerdings auch die Geschwindigkeit in die anderen Raumrichtungen zu berücksichtigen. Auf die Darstellung dieser Komponenten wird zu Gunsten der kompletten kinetischen Energie der Ionen verzichtet (Abbildung 4.14). Aus der Auftragung geht deutlich hervor, dass der Bereich der Ionen mit näherungsweise der gleichen kinetischen Energie nur in der Mitte des Oktopols ist. Mit zunehmendem Abstand von der Mittelachse steigen die Translationsenergie an (oszillierendes Verhalten stammt aus der Simulation). Dieses Verhalten lässt sich nur über den Einfluss des rf-Feldes des linearen Oktopols erklären. Ionen, die näher an den Oktopolstäben erzeugt werden - also  $V_{eff} \neq 0$ , besitzen demzufolge höhere kinetische Energiekomponenten entlang der x- und/oder y-Raumrichtung. Diese entstehen aus der Beschleunigung durch das Führungsfeld des Oktopols.



**Abbildung 4.14:** Kinetische Energie in Abhängigkeit vom Abstand der Ionen zum Entstehungsort zur Mittelachse des Oktopols.

Der Entstehungsort der Ionen ist statistisch über den Laserstrahlengang durch die Hochvakuumapparatur verteilt, aber nicht überall gleichwahrscheinlich. Der Grund dafür ist die Fokussierung des Laserstrahls auf die Mittelachse des Oktopols und die Tatsache, dass zwei Photonen für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Ionisation benötigt werden. An dieser Stelle soll das Konzept der Rayleighlänge Erwähnung finden. In diesem Modell wird der Strahlengang in der Nähe des Fokuspunktes mittels folgender Gleichung beschrieben:



$$w(x) = w_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{x}{z_R}\right)^2}, \quad (4.1)$$

$w(x) \triangleq$  Strahlenradius an der Position  $x$ ;  $x \triangleq$  Entfernung zum Fokuspunkt;  $w_0 \triangleq$  Strahlenradius im Fokuspunkt;  $z_R \triangleq$  Rayleighlänge.

Die Rayleighlänge und der Strahlenradius im Fokuspunkt können mit Hilfe der beiden folgenden Gleichungen errechnet werden:

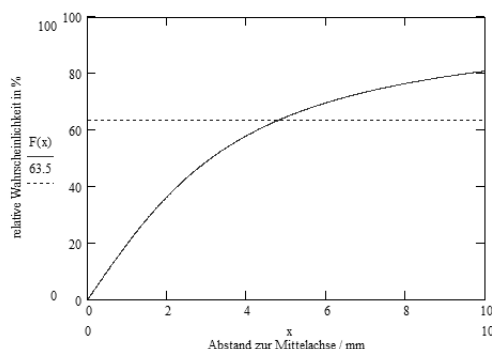
$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f}{w_l \cdot \pi}, \quad (4.2)$$

$$z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda}, \quad (4.3)$$

$\lambda \triangleq$  Wellenlänge der Strahlung;  $f \triangleq$  Brennweite der Linse;  $w_l \triangleq$  Strahlenradius auf der Fokuslinse.

Für die Errechnung der Rayleighlänge gilt eine Wellenlänge von 243 nm, eine Brennweite der Linse  $f = 20$  cm und einem Strahlradius auf der Fokuslinse von etwa 1 mm. Durch das Einsetzen der Werte ergibt sich für den Strahlenradius im Fokus 15.5  $\mu\text{m}$  und eine Rayleighlänge von 3.1 mm. Die Rayleighlänge gibt die Entfernung vom Fokuspunkt an, bei welcher die Strahlenquerschnittsfläche sich im Vergleich zum Fokuspunkt verdoppelt hat. Das entspricht einer Zunahme des Strahlenradius um den Faktor  $\sqrt{2}$ .

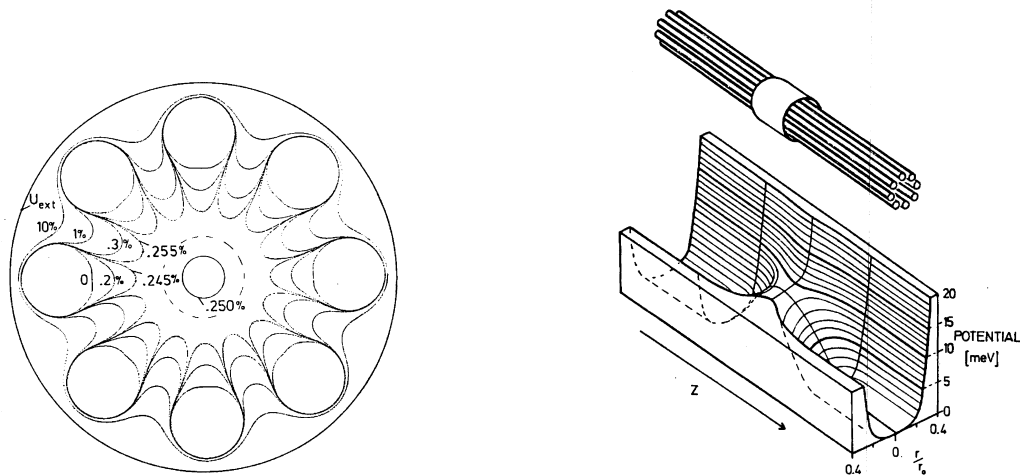
Die Rayleighlänge ist damit deutlich kleiner, als der Radius des Oktopoles und auch als dessen effektiver Führungsradius. Auf diesen Umstand wurde bei der Konstruktion explizit geachtet. Allerdings verdeutlichten die genaueren SimIon-Rechnungen, dass es im Bereich der Rayleighlänge schon zu deutlichen Änderungen der kinetischen Energie der Ionen kommt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Ionen außerhalb des Fokals volumens ionisiert werden nimmt mit der Entfernung vom Fokuspunkt ab, aber das ausgeleuchtete Volumen dafür zu. In der Summe ergibt das jedoch eine abnehmende Ionisationswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 4.15:** Berechnete aufintegrierte relative Wahrscheinlichkeit für die Ionisation innerhalb eines Volumens ausgehend von der Mittelachse des Oktopols. Die waagerechte Linie beschreibt den Wert am effektiven Führungsradius von 4.8 mm.

In dem Graphen in Abbildung 4.15 ist die relative Wahrscheinlichkeit für die Ionisation der Neutralteilchen aufgetragen. Zur Erstellung wurden mehrere Annahmen genutzt. So wird nur die Wahrscheinlichkeit des zwei-Photonenschrittes berücksichtigt, da dieser Schritt die Geschwindigkeit und damit auch Häufigkeit des Gesamtprozesses dominieren sollte. Des Weiteren fanden die Parameter, die etwas weiter oben im Text bei der Berechnung der Rayleighlänge genutzt worden sind auch an dieser Stelle Verwendung.

Den Rechnungen zufolge ist die Ionisationswahrscheinlichkeit der Teilchen innerhalb des effektiven Führungsradius des Oktopols (80% von 6 mm) über 63%. Allerdings zeigen die genaueren Simulationen, welche aufgrund des hohen Aufwandes erst nach dem Umbau der Apparatur und dem Austausch des PCs durchgeführt wurden, dass schon bei deutlich geringerem Abstand von der Mittelachse des Oktopols eine Verbreiterung der kinetischen Energierverteilung auftritt. Es wäre daher langfristig wünschenswerter das abstoßende/beschleunigende Feld „homogener“ zu gestalten. Ein möglicher Ansatz stellt eine weitere Elektrode außerhalb des Oktopols dar. Der Gedanke dabei ist, dass eine Linse vor dem Oktopol (wie aktuell verwendet) in Kombination mit einer Ringelektrode außerhalb des Oktopols zusammen einen homogenen Gradienten erzeugen können. In Abbildung 4.16 sind zwei Darstellungen aus einer Arbeit von Gerlich<sup>[98]</sup> zu sehen. Im linken Bild ist der Felddurchgriff einer Ringelektrode außerhalb des Oktopols zu sehen. In der rechten Zeichnung sind Feldlinien zu erkennen, die den Verlauf des elektrostatischen Feldes im Oktopol unter Verwendung solch einer Elektrode widerspiegeln.



**Abbildung 4.16:** Möglicher Ansatz zur Modifikation des Aufbaus um ein homogenes Feld zur Beschleunigung der Ionen im Oktopol zu erzeugen<sup>[98]</sup>.

Eine andere Variante der Modifikation wäre natürlich die Ionisationszone wieder vor den Oktopol zu bauen, aber dann würde das Führungsfeld bei der Ionisation verloren gehen. Alternativ sollten Überlegungen angestellt werden, ob es möglich ist trotz des geringen Platzes die Linse in den Oktopol zu bauen. In dem Fall sind allerdings genaue Simulationen nötig, um die Feldlinien einschätzen zu können.

Falls in der Zukunft so ein System neu geplant wird, sollte über einen größeren Durchmesser des Multipols nachgedacht werden. Dieser brächte einige Vorteile, aber auch ein paar Nachteile. Zu den Vorteilen gehört ein homogenes Beschleunigungsfeld, da die Potentialgradienten über größere Distanzen gestreckt sind. Zusätzlich wäre mehr Platz vorhanden, um z. B. mehrere Linsen in den Multipol zu bauen. Außerdem erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation im Oktopol dank des größeren eingeschlossenen Volumens. Auch das Führen eines Laserstrahls mit größerem Strahlenquerschnitt durch die Apparatur wäre möglich. Als Nachteil ist der erhöhte Platzbedarf und somit eine größere Kammer zu nennen. Darüber hinaus steigen auch die Materialkosten für eine solche Konstruktion und eine eventuelle Verlängerung der Warmlaufphase durch die Erhöhung des Elektrodenquerschnittes könnte nötig werden.

## 4.3 $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ - Reaktionssystem

### 4.3.1 Vorüberlegungen

In den vorangegangenen Arbeiten an der Apparatur erfolgten Messungen zu  $\text{H}/\text{DBr}^+ + \text{CO}_2$  [58,59,103] und  $\text{HCl}^+ + \text{Kr}$  [76]. Während für das erste Reaktionssystem Messergebnisse mit klaren Aussagen erhalten wurden, tauchten bei der zweiten Reaktion verschiedene Probleme auf. Dazu gehörten teilweise widersprüchliche Messkurven der Wirkungsquerschnitte bezüglich der Druckabhängigkeit des Systemes.

Der Wechsel des Reaktionssystems zur Selbstreaktion von Chlorwasserstoff hatte die Motivation an einem etwas einfacherem Startsystem für  $\text{HCl}^+$  die Grundlage für die nachfolgenden Systeme zu legen. In diesem System kann im Rahmen des Experiments nur eine Reaktion beobachtet werden.

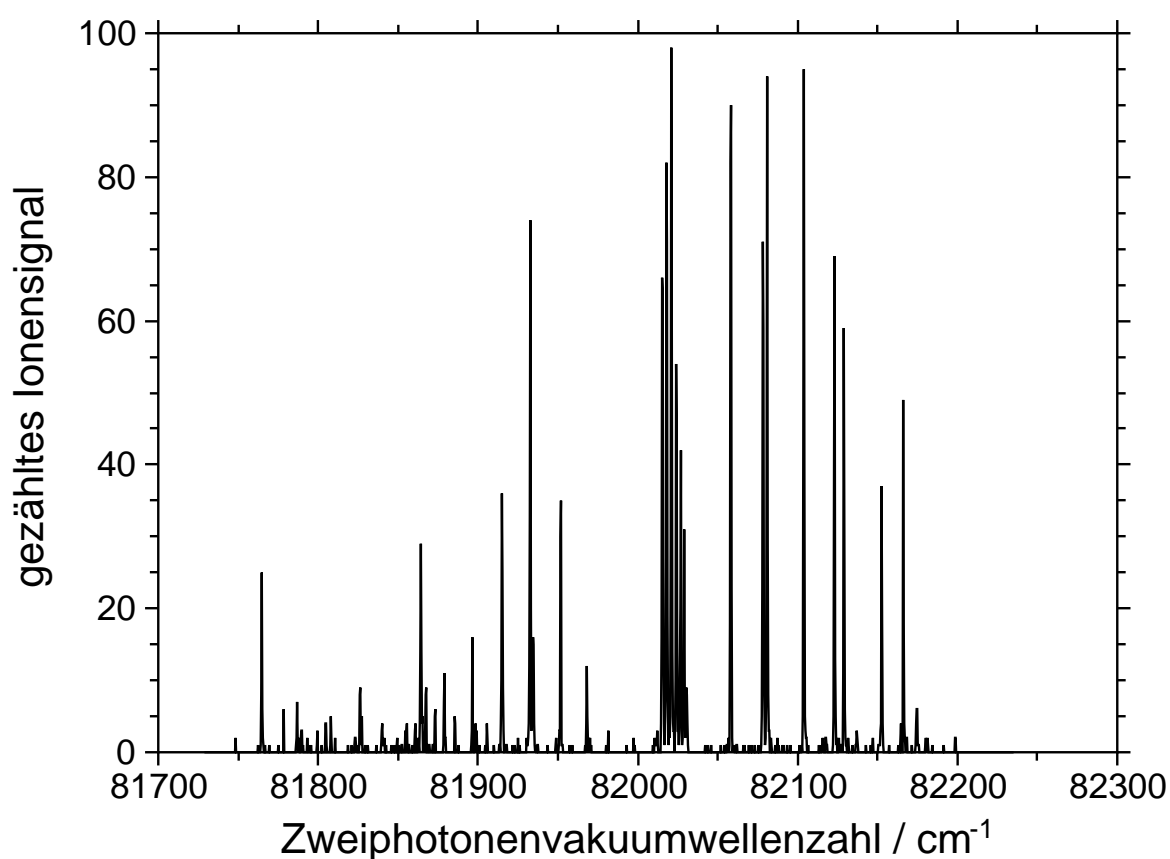


Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Protonentransferreaktion, weshalb auch die Abkürzung PT gewählt worden ist. Rein theoretisch könnte es sich auch um eine Wasserstoffatomübertragungsreaktion handeln. Diese beiden Reaktionspfade würden sich experimentell durch eine Isotopenmarkierung des Chloratoms unterscheiden lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf verzichtet. Die Übertragung eines Protons ist wesentlich wahrscheinlicher als die Übertragung eines neutralen Atoms, so dass die Annahme für einen Protonentransfer gerechtfertigt zu sein scheint. Schematisch betrachtet muss für die Protonenübertragung nur ein Proton und für die Übertragung eines Wasserstoffatoms zusätzlich noch ein Elektron - also insgesamt zwei Teilchen - übertragen werden.

Des Weiteren ist es so, dass die Orientierung des neutralen  $\text{HCl}$ -Moleküls mit seinem Chloratom zu dem Wasserstoffatom des  $\text{HCl}^+$  elektrostatisch günstiger ist. Die positive Ladung im Ion ist zu einem größeren Anteil an dem im Vergleich zum Chloratom weniger stark elektronegativen Wasserstoffatom lokalisiert. Beide Atome besitzen aber eine partielle positive Ladung. Im neutralen Chlormolekül existiert ein Dipolmoment von 1.08 Debye [72] mit dem negativen Pol am Chloratom. In Konkurrenz zur oben beschriebenen Geometrie steht die Orientierung des Chloratoms des Ions (mit partiell positiver Ladung) zu dem Wasserstoffatom des Neutralteilchens (partiell positiv

geladen). Daher ist die Ausrichtung des partiell negativ geladenen Chloratoms des Neutralteilchens zum stärker partiell positiv geladenen Wasserstoffatom des Ions die günstigste Anordnung. Aus dieser Anordnung heraus kann nur der Protonentransfer zum  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  führen.

Mittels thermodynamischer Daten<sup>[181,182]</sup>, sowie quantenmechanischer Rechnungen kann die Reaktionsenthalpie des Protonenübertrages berechnet werden. Aus den thermodynamischen Daten ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von -591 meV. Das bedeutet, dass diese Reaktion exotherm ist.

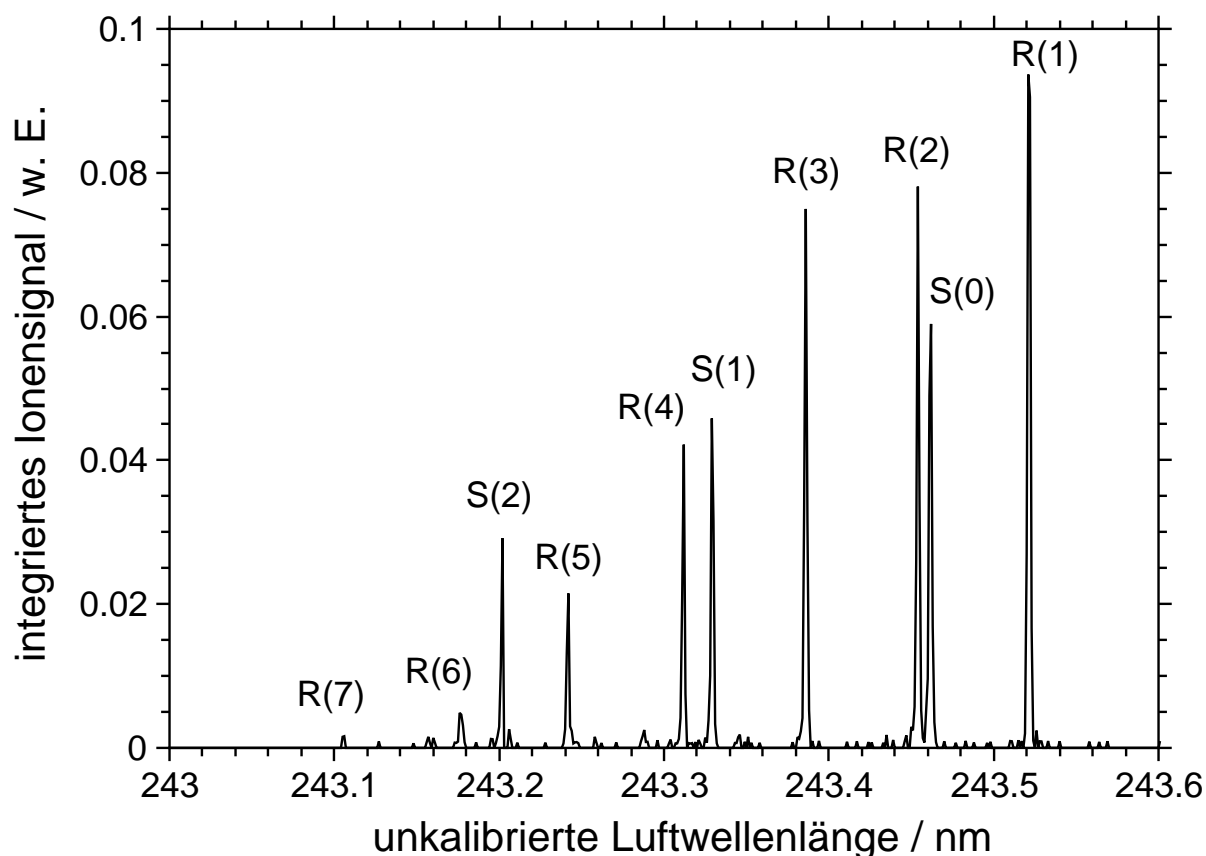


**Abbildung 4.17:** Gemessenes REMPI-Spektrum für HCl im Bereich des  $f : {}^3\Delta_2$ -Überganges.

Die Aufnahme des REMPI-Spektrums in Abbildung 4.17 fand im Rahmen des PC-Masterpraktikums an der schon fertig umgebauten Apparatur statt. Im dargestellten Spektrum lässt sich sehr deutlich der Q-Zweig des Übergangs zuordnen. Bei höheren Energien sind der R- und S-Zweig, während bei größeren Wellenlängen die O- und P-Linien zu erkennen sind. Im Rahmen der durchgeführten Messungen waren lediglich der R-Zweig und einzelne Linien des S-Zweiges von Interesse. Abbildung 4.18 zeigt den verwendeten Teil des REMPI-Spektrums (andere Messung) noch einmal

vergrößert.

Es ist bei den Spektren zu berücksichtigen, dass die Apparatur nicht vorher gegen eine Neon-Entladungslampe kalibriert worden ist. Deswegen ist die Wellenlänge mit einem Offset behaftet, der durch eine nachträgliche Korrektur gegen ein Literaturspektrum<sup>[75,79]</sup> reduziert werden kann.



**Abbildung 4.18:** Ausschnitt aus einem gemessenen REMPI-Spektrum für HCl im Bereich der R- und S-Linien.

An dieser Stelle soll das Augenmerk auf die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Pumplinien gelegt werden. Für die Messungen erfolgte die Erzeugung der zustandsselektierten Ionen via einer ausgewählten Pumplinie. Die Anzahl der Ionen ist neben der Laserpulsintensität auch von der Stärke der Linie abhängig, weshalb für höhere Pumplinien die Ionenausbeute sinkt. Das hat auch zur Folge, dass die Produktionssignale auf diesen Linien geringer sind und die Werte stärkeren Schwankungen und Unsicherheiten unterliegen.

Für HCl gibt es in der Literatur veröffentlichte Besetzungszahlen der verschiedenen Rotationszustände von R(1) bis R(5)<sup>[79,80]</sup>. Die entsprechenden Werte für R(6) müssen

extrapoliert werden, wobei das Verfahren im Abschnitt 3.6.3 erklärt wird.

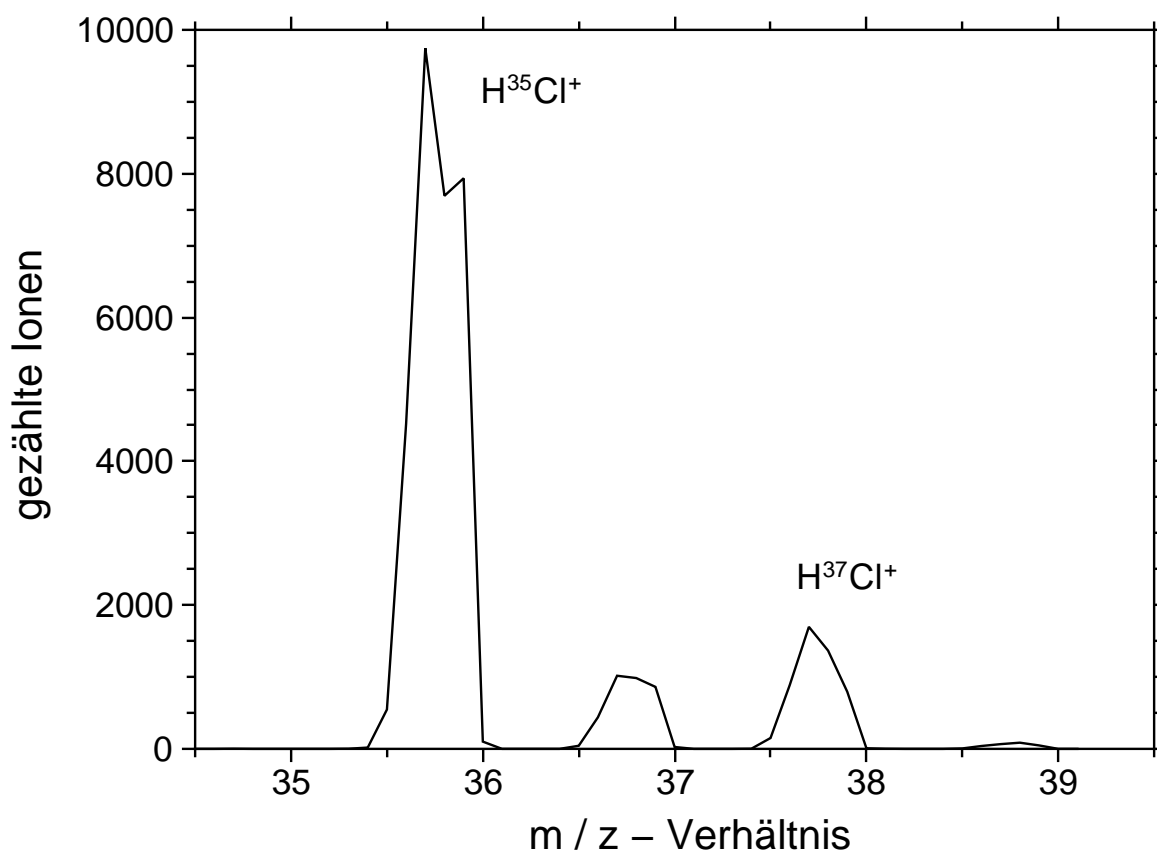
**Tabelle 4.2:** Übersicht der mittleren Rotationsquantenzahlen  $N^+$  und der mittleren Rotationsenergien (in meV) mit Standardabweichungen gemäss ihrer Einheit.

Pumplinie	$N^+$	STD	$\langle E_{rot} \rangle / \text{meV}$	STD / meV
R(1)	0.31	0.54	0.85	1.66
R(2)	1.12	0.82	3.69	3.6
R(3)	2.45	0.91	11.25	6.63
R(4)	3.54	1.01	20.73	9.75
R(5)	4.59	1.09	32.54	12.91
R(6)	5.70	-	47.87	-

Die Standardabweichung bezogen auf die Rotationsquantenzahl nähert sich einem Wert von etwa eins an. Da die Rotationsenergie allerdings quadratisch von der Rotationsquantenzahl abhängt vergrößert sich die Unschärfe der Rotationsenergie mit steigender Pumplinie immer weiter. Die Standardabweichung der Rotationsenergie ist so groß, dass zwei Pumplinien nebeneinander eine gewisse Überschneidung haben. Allerdings ist es eine Besetzungsverteilung der verschiedenen Rotationsniveaus und diese verschiebt sich deutlich bei Änderung der Pumplinie. Daher ist es gut möglich Trends in Bezug auf die mittlere Rotationsenergie aufzustellen - auch wenn die beiden benachbarten Pumplinien hinsichtlich der Rotationsquantenzahlen und Rotationsenergien nicht 100%ig getrennt sind.

### 4.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Den Beginn der Betrachtung der experimentellen Ergebnisse stellt ein Massenscan im Bereich der Masse-zu-Ladungsverhältnisse von 34.5 bis 39.3 dar. Ziel der Messung ist es die auftretenden Spezies zu ermitteln. Dieser Scan zeigt dabei drei ausgeprägte und einen kleinen Peak.



**Abbildung 4.19:** Ausschnitt aus einem gemessenen Massenspektrum für  $\text{HCl}$  im Bereich des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von 34.5 bis 39.3, beschriftet sind die Peaks der Eduktionen.

Bei der Zuordnung der verschiedenen Peaks hilft die Überlegung welche Spezies bei den verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen ein Signal erzeugen kann (siehe Tabelle 4.3). Es ist zu beachten, dass das Massenspektrometer nicht auf absolute Massen kalibriert worden ist. Zu berücksichtigen ist, dass das Chlor zwei sehr häufige Isotope ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ) besitzt.

**Tabelle 4.3:**  $m/z$ -Verhältnisse und zugehörige Spezies.

$m/z$ -Verhältnis	Spezies
35	$^{35}\text{Cl}^+$
36	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$
37	$\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$ ; $^{37}\text{Cl}^+$
38	$\text{H}^{37}\text{Cl}^+$
39	$\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$

Der Peak für das  $^{35}\text{Cl}^+$  ist in diesem Spektrum nicht zu erkennen, was allerdings nicht bei allen gemessenen Spektren der Fall war. Allgemein betrachtet besitzt der Peak in dem Experiment nur eine sehr geringe Signalintensität. Die Bedeutung in der Erfassung dieses Signals liegt allerdings auch in der Tatsache, dass das schwere Isotop der Spezies



zu dem Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 37 beiträgt. Bei Kenntnis des Isotopenverhältnisses von  $^{35}\text{Cl}$  zu  $^{37}\text{Cl}$  nach der Ionisation kann der Anteil des  $^{37}\text{Cl}^+$  am 37er Peak berechnet werden.

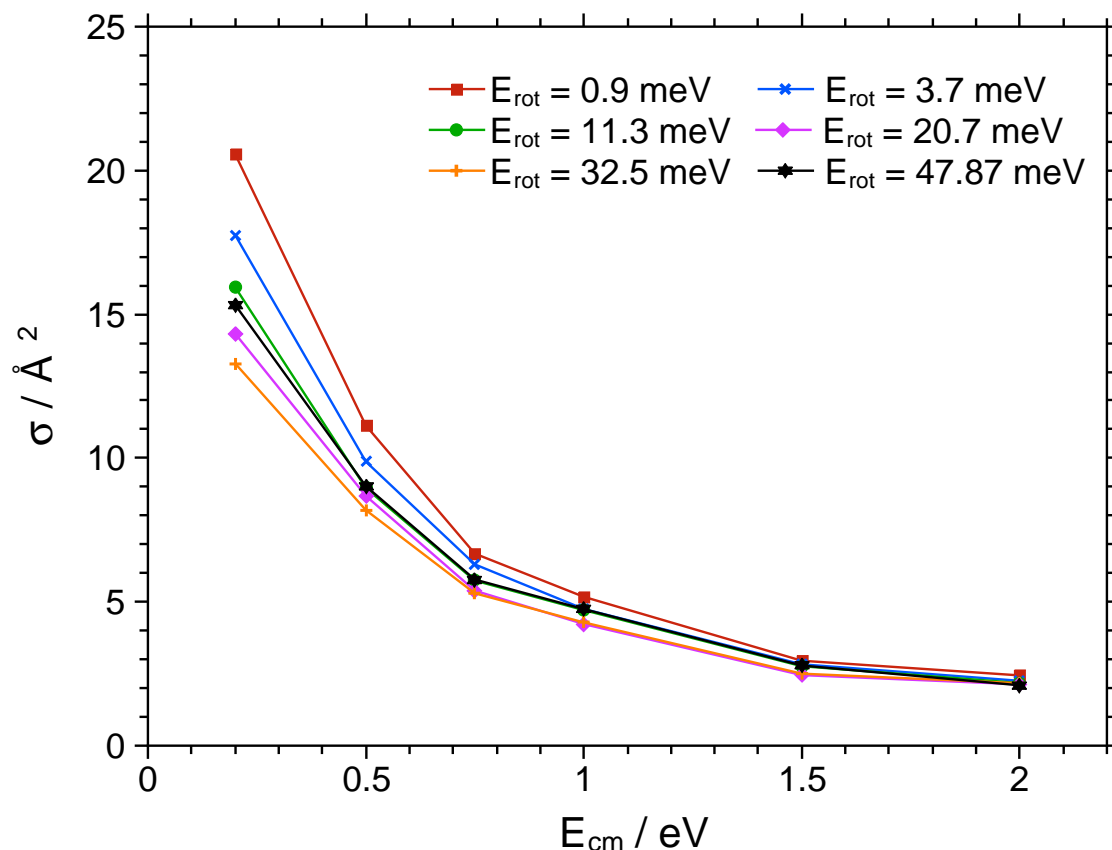
Das Isotopenverhältnis der Ionen entspricht im Allgemeinen nicht dem natürlichen Isotopenverhältnis, da die REMPI-Spektren der beiden Isotope leicht gegeneinander verschoben sind. Allerdings lässt sich dieses Verhältnis über die beiden Signale des  $\text{HCl}^+$  (36 und 38) bestimmen. Es ist aber nötig alle fünf Masse-zu-Ladungsverhältnisse zu messen um mögliche Isotopeneffekte auf die Reaktion zu erfassen. Ein Teil dieser Untersuchungen haben im Rahmen eines Forschungspraktikums von Nicola Reusch stattgefunden<sup>[147]</sup>.

Es lassen sich die Gleichungen aus Kapitel 3.6.1 wie folgt modifizieren:

$$fa_{\text{H}_2\text{Cl}^+} = \frac{\left( IS_{37} - IS_{35} \cdot \frac{IS_{36}}{IS_{36} + IS_{38}} \right) + IS_{39}}{IS_{36} + \left( IS_{37} - IS_{35} \cdot \frac{IS_{36}}{IS_{36} + IS_{38}} \right) + IS_{38} + IS_{39}}. \quad (4.5)$$

*fa*  $\hat{=}$  fractional abundance = prozentualer Anteil; *IS*  $\hat{=}$  (integriertes) Ionensignal

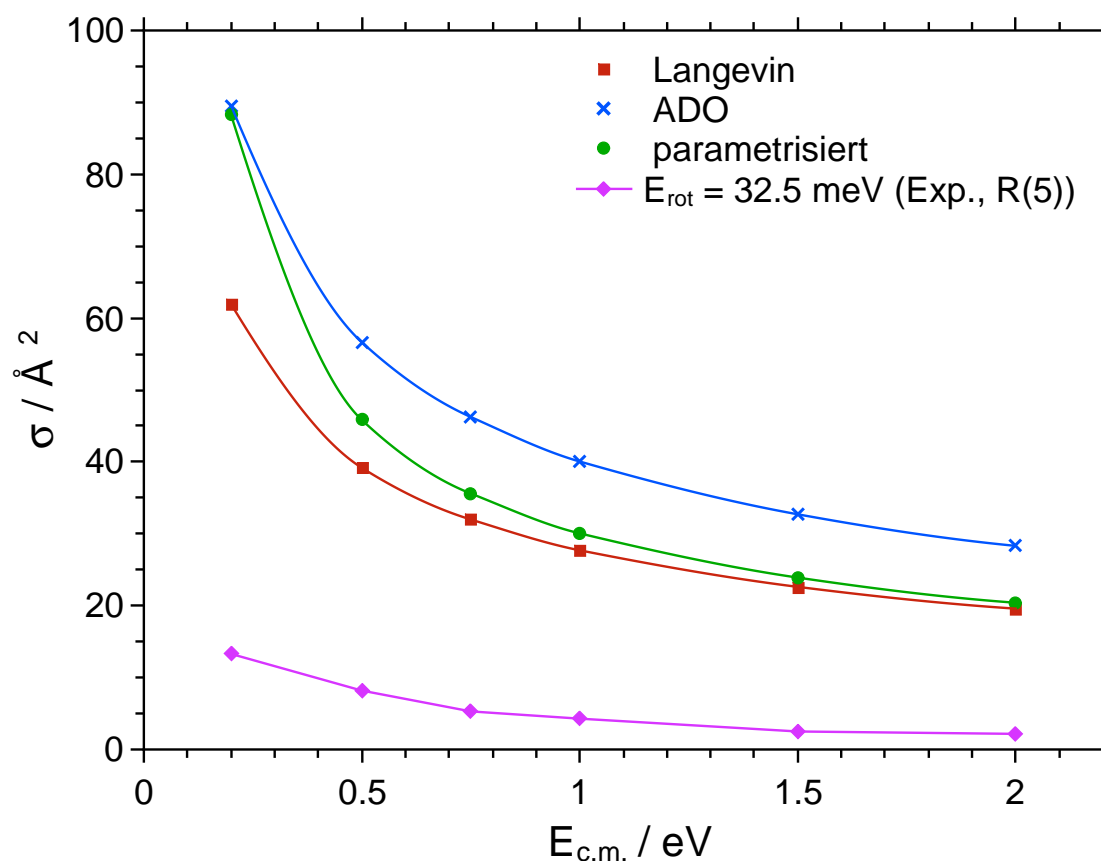
Dabei wird angenommen, dass die Dissoziation des  $\text{HCl}^+$ -Ions schon im Fokaltvolumen stattfindet und dadurch die Ionen der Reaktion gar nicht zur Verfügung stehen<sup>[80,183]</sup>. Die weiteren Gleichungen folgen dem in Kapitel 3.6.1 aufgezeigten Schema. Ein Teil der nachfolgenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Jens Wallauer während seiner Masterarbeit<sup>[184]</sup> erhalten.



**Abbildung 4.20:** Wirkungsquerschnitte gegen die  $E_{cm}$  für die PT-Reaktion nach der Veröffentlichung im Rahmen des Projektes<sup>[185]</sup>.

Abbildung 4.20 enthält die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der Stoßenergie. In dieser Auftragung sind die Daten für die Protonentransferreaktion von  $\text{HCl}^+$  mit  $\text{HCl}$  gezeigt. Der Verlauf der einzelnen Kurven entspricht im Allgemeinen der Erwartung für eine exotherme Reaktion. Schon gemäß des Prinzips von Le Chatelier und Braun<sup>[72,186]</sup> wird für exotherme Reaktionen eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. sinkende Wirkungsquerschnitte) mit steigender Temperatur vorher gesagt. Das Prinzip bezieht sich streng genommen nur auf chemische Gleichgewichte und die Lage dieser.

Allerdings hat sich in sehr vielen Arbeiten bereits gezeigt, dass das Prinzip allgemein für exotherme Reaktionen übertragbar ist. Eine weitere Tatsache muss aber noch berücksichtigt werden und das ist die Höhe einer möglichen Aktivierungsbarriere. Die Reaktion kann erst statt finden, wenn ausreichend Energie zur Überwindung der möglichen Barriere vorhanden ist.



**Abbildung 4.21:** Wirkungsquerschnitte gegen die  $E_{cm}$  für die PT-Reaktion nach den verschiedenen vorgestellten Theorien im Vergleich mit R(5) der PT-Reaktion.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf für die Wirkungsquerschnitte wird auch erhalten, wenn die vorgestellten Theorien zur Berechnung der  $\sigma$  genutzt werden. Diese sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Wahl auf R(5) von den experimentellen Daten lässt sich mit der mittleren Rotationsenergie von 32.54 meV begründen. Dieser Wert entspricht in etwa der Energie von  $1.5 k_B T$  bei Raumtemperatur, welche in den Berechnungen enthalten ist.

Da die theoretischen Werte alle deutlich größer als die experimentellen Daten sind, ist auch schon bei vergangenen Arbeiten beobachtet worden<sup>[76]</sup>. Es ist davon auszugehen, dass nicht jeder der stattfindenden Stöße in diesem Messbereich bei der Reaktion reaktiv ist und die Werte der Theorien eher als Obergrenze zu verstehen ist. Allerdings sind auch in den Theorien teilweise noch reaktionsfördernde Aspekte vernachlässigt worden. In der Langevintheorie werden die Teilchen z. B. als punktförmig betrachtet und auch eine Ion-Dipol-Wechselwirkung findet keine Berücksichtigung. Deswegen sind im Prinzip auch noch höhere Wirkungsquerschnitte als in den vorgestellten Theorien denkbar.

Im Folgenden soll eine genauere Betrachtung der Graphen in Abbildung 4.20 erfolgen, wobei die dazugehörigen Zahlenwerte in Tabelle 9.1 im Anhang abgedruckt sind. Bei der kleinsten Stoßenergie von 0.2 eV können die verschiedenen Kurven noch gut voneinander unterschieden werden. Die einzelnen Kurven stellen andere Pumplinien für die Erzeugung der Ionen dar - und damit auch andere mittlere Rotationsenergien und -Quantenzahlen der Ionen.

Der Wirkungsquerschnitt für die kleinste Stoßenergie beträgt zwischen  $13.3 \text{ \AA}^2$  und  $20.6 \text{ \AA}^2$  im untersuchten Messbereich. Alle Kurven fallen streng monoton bis zur höchsten gemessenen kinetischen Energie von 2.0 eV auf Werte für  $\sigma$  von  $2.10 \text{ \AA}^2$  bis  $2.44 \text{ \AA}^2$ . Dies entspricht einem Absinken des Wirkungsquerschnittes um etwa 86 % bis 88 %<sup>[185]</sup>.

Eine andere Darstellung der gleichen Daten ist die Auftragung der Wirkungsquerschnitte bezogen auf die Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie in Abbildung 4.22.

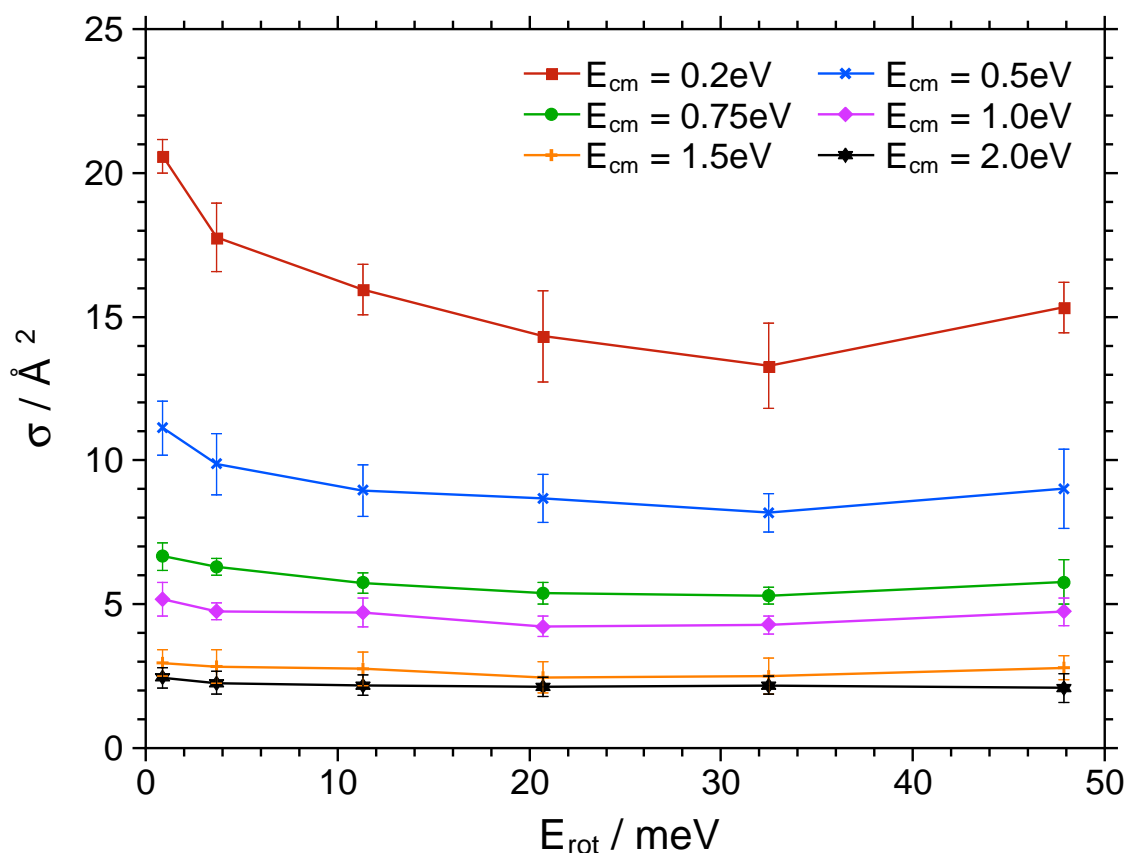
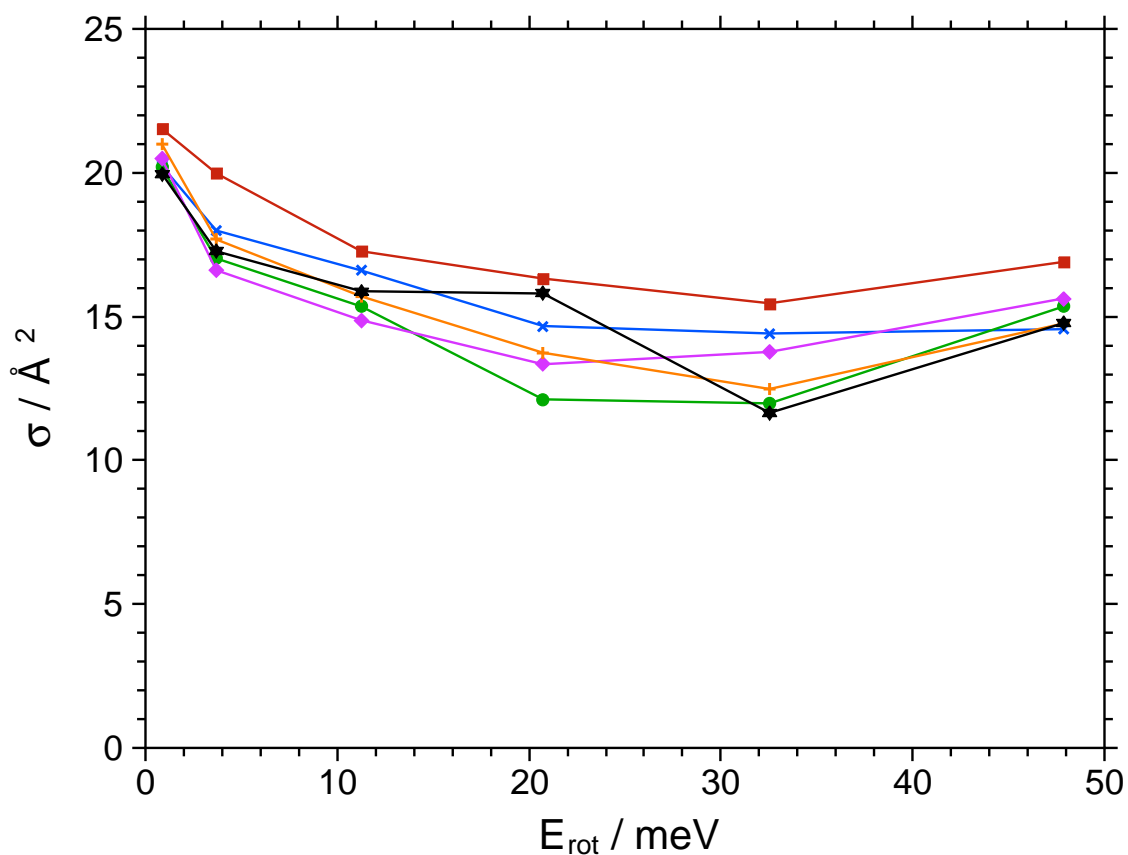


Abbildung 4.22: Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere  $E_{\text{rot}}$  für die PT-Reaktion<sup>[185]</sup>.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wirkungsquerschnitte ein Minimum besitzen/durchlaufen auch wenn sich die Fehlerbalken teilweise überlappen. Dieser Verlauf ist aber im Großteil der einzelnen Messkurven zu beobachten. Der Tiefpunkt zeichnet sich in der Nähe von R(5) mit einer mittleren Rotationsenergie von 32.5 meV ab. In Bezug auf dieses Minimum beginnt der Wirkungsquerschnitt mal deutlicher ( $E_{cm} = 0.2$  eV) und mal weniger deutlich ( $E_{cm} = 0.5$  eV) wieder zu steigen.

Zusätzlich sind in der Auftragung 4.22 auch Fehlerbalken eingezeichnet, die sich aus der Mittlung von Einzelmessungen ergeben. Die einzelnen Kurven bestehen aus Messreihen, deren Aufnahme bei einer Stoßenergie und allen sechs Pumplinien an einem Tag erfolgte. Pro Kurve wurden mindestens sechs der entsprechenden Messreihen gemessen und im Anschluss gemittelt. Aus der Varianz der Messpunkte in den einzelnen Messreihen erfolgte die Bestimmung einer Standardabweichung, die als Fehlerbalken dargestellt ist.

In Abbildung 4.22 und allen anderen Auftragungen von Wirkungsquerschnitten außer Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse von mehreren Messtagen gemittelt dargestellt.



**Abbildung 4.23:** Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere  $E_{rot}$  für die PT-Reaktion von verschiedenen Messtagen.

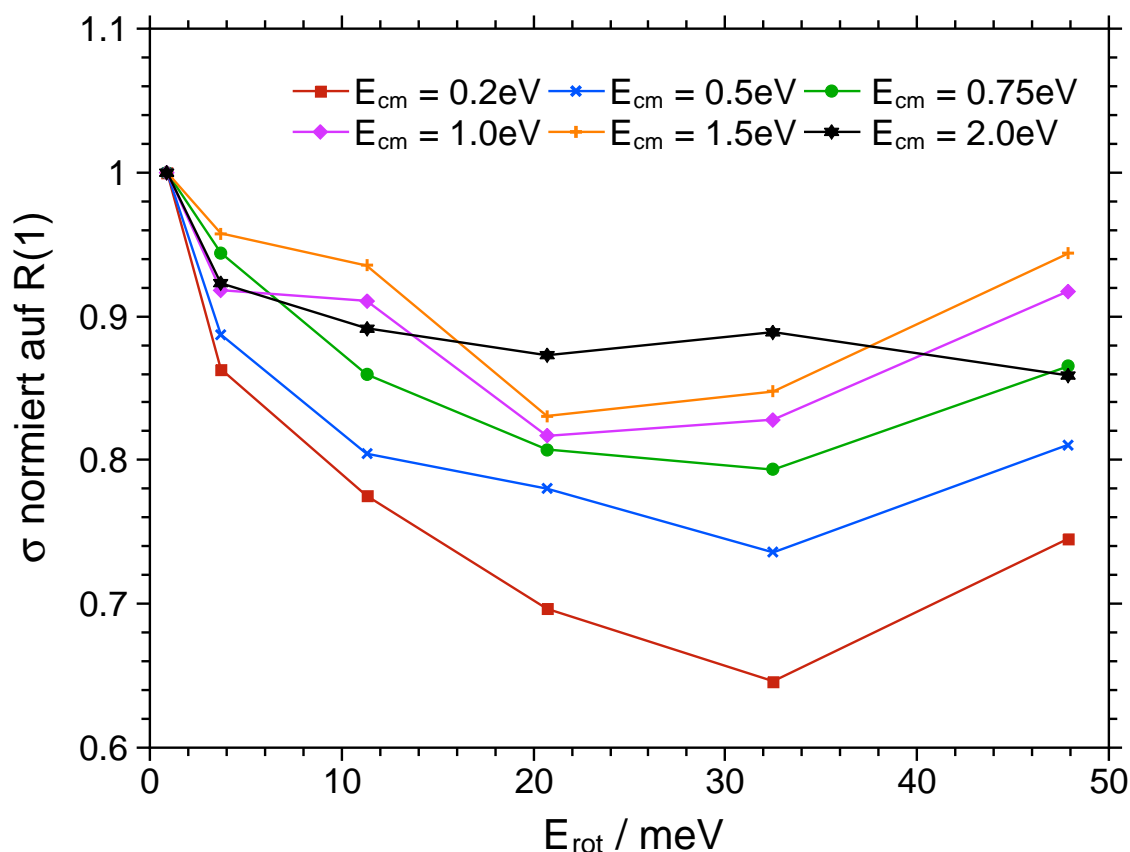
Die einzelnen Messreihen für  $E_{cm} = 0.2$  eV in Abbildung 4.23 besitzen für sich auch eine Standardabweichung, die sich aus den vier Zyklen pro Messpunkt ergibt. Die Darstellung dieser Unsicherheit (aus den einzelnen Zyklen) der Werte ist nicht abgebildet. Allerdings gilt, dass diese Unsicherheit maximal 30% des Wertes ist - in den meisten Fällen etwa 10 %. Hohe Schwankungen der Ergebnisse einzelner Messzyklen treten nur in Messungen auf, bei denen sehr kleine Signale gemessen wurden. Dies ist besonders bei den hohen Pumplinien der Fall. Der Grund dafür liegt in der geringeren Intensität der Pumplinie und somit einer weniger effizienten Ionisation von HCl. Es ist auch zu beachten, dass alle Messungen zu diesem Reaktionssystem mit dem alten Messaufbau stattfanden. Das bedeutet auch ein Rauschen des Detektors/Verstärkers hat zu Schwankungen im Messsignal geführt.

Die dargestellten Messreihen (Abbildung 4.23) ergeben bei der Mittelung eine maximale Standardabweichung von 11% (auf R(5)). Dieser Wert liegt im Bereich der Messpräzision der Apparatur. Es wäre theoretisch möglich die Anzahl der Zyklen pro Messpunkt zu erhöhen um die Unsicherheit eines Messpunktes zu reduzieren. Dabei ergeben sich zwei entscheidende Herausforderungen - zum einen die Stabilität der Messanordnung und zum anderen die Messdauer für eine komplette Messreihe.

Die Messdauer einer kompletten Messreihe wird durch die Anzahl der zu messende Pumplinien, Wiederholungen der Messzyklen und Laserpulsen pro Messzyklus bestimmt. Zusätzlich zur Arbeitszeit eines Messtages trägt die Zeit zur Einstellung der entsprechenden Pumplinie, wie auch vorbereitende Vergleichsmessungen bei. Außerdem müssen vorbereitende (Füllen der Kühlfalle, warmlaufen der Geräte) und nachbereitende (Wechsel der Kühlfalle) Arbeiten eingeplant werden.

Entscheidend für die Stabilität der Messanordnung war die Drift der Wellenlänge des Lasers und damit verbunden die Konstanz der Laserenergie. Durch den Einsatz eines Wavemeters und Nutzung eines Autotrackers soll in Zukunft das Lasersystem stabilisiert werden.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die Messergebnisse relativ reproduzierbar sind und keine zu großen Schwankungen aufweisen. Nach den Vorbetrachtungen zur Reproduzierbarkeit soll die Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie genauer betrachtet werden. Dazu sind in Abbildung 4.24 die Wirkungsquerschnitte normiert auf die jeweilige R(1)-Linie aufgetragen.

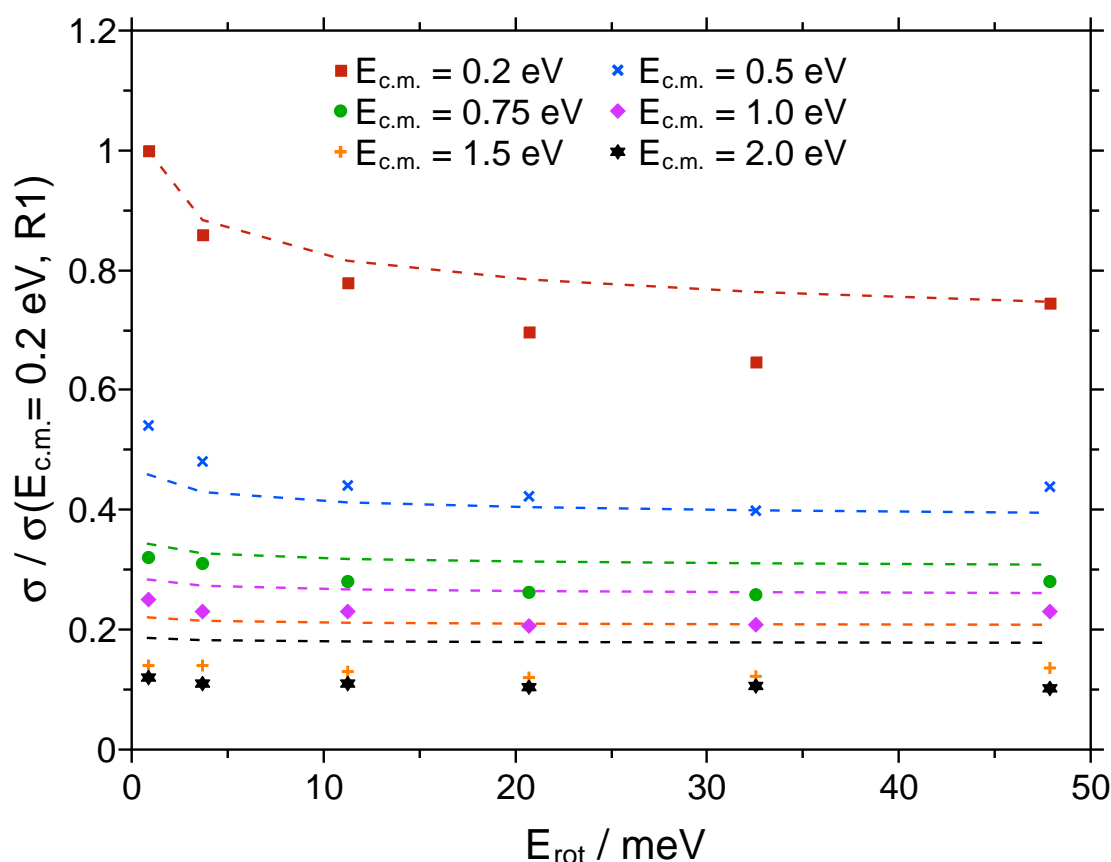


**Abbildung 4.24:** Auf  $R(1)$  normierte Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere  $E_{\text{rot}}$  für die PT-Reaktion<sup>[185]</sup>.

Anhand dieser Darstellung ist es sehr gut möglich den relativen Kurvenverlauf der Wirkungsquerschnitte mit steigender mittlerer Rotationsenergie zu betrachten. Es ist zu erkennen, dass fünf der sechs Kurven ein deutliches Minimum in der Nähe der  $R(5)$ -Linie besitzen. Die schwarzen Punkte für  $\sigma$  bei  $E_{\text{cm}} = 2.0 \text{ eV}$  hingegen verhalten sich nicht monoton bei Erhöhung der mittleren Rotationsenergie, aber auch in dieser Kurve ist ein asymptotisches Verhalten möglich. Es gilt zu beachten, dass gerade für diese Kurve auch die Ionensignale am kleinsten sind und daher die relativen Standardabweichungen am größten. Über den eventuellen weiteren Verlauf der Kurve bei  $E_{\text{cm}} = 2.0 \text{ eV}$  kann nur spekuliert werden. Sowohl ein weiteres Fallen der Sigawerte, oder aber auch das Wiederansteigen selbiger ist denkbar.

Die größte relative Reduzierung des Wirkungsquerschnittes tritt bei  $R(5)$  und einer Stoßenergie von  $0.2 \text{ eV}$  im center-of-mass-System auf. In diesem Punkt entspricht der Wirkungsquerschnitt nur noch 68% des Wertes von  $R(1)$ . Allgemein ist eine Abnahme der Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie mit steigender Stoßenergie deutlich zu erkennen. Es treten zwar einige Kreuzungspunkten zwischen den Kurven auf,

aber deren Anzahl und Systematik widerspricht dieser Aussage nicht fundamental<sup>[185]</sup>. Bis auf einen dieser Kreuzungspunkte ist stets die Kurve von  $E_{cm} = 2.0$  eV beteiligt. Auch wenn die Reduzierung des Wirkungsquerschnittes in dem untersuchten Messbereich mit Erhöhung der mittleren Rotationsenergie nicht so groß ist wie bei der Stoßenergie, so gilt, dass bei der Stoßenergie eine Differenz von 1.8 eV zwischen dem ersten und letzten Punkt lagen, während bei der Rotationsenergie nur eine Differenz von 47 meV auftreten.



**Abbildung 4.25:** Auftragung des auf  $R(1)$  bei  $E_{cm} = 0.2$  eV normierten Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{rot}$  für die PT-Reaktion, wobei die gestrichelten Linien die Werte nach der parametrisierten ADO-Theorie von Su<sup>[40]</sup> repräsentieren.

Analog zum Vergleich der Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Stoßenergie zwischen Theorie und Experiment sollen auch die Abhängigkeit von der Rotationsenergie in Abbildung 4.25 erfolgen. Es fand allerdings auf der theoretischen Seite die Beschränkung auf die parametrisierte Weiterentwicklung der ADO-Theorie von Su<sup>[40]</sup> statt. In dieser ist allerdings ein Minimum für die Wirkungsquerschnitte auf Grund der Funktionsgleichung 2.37 bei den untersuchten Stoßenergien nicht möglich. Damit



$$T = \frac{E_{rot}}{k_B} \quad (4.6)$$

die Darstellung in der Art erfolgen konnte, wurden die mittleren Rotationsenergien in eine Temperatur umgerechnet. Dies entspricht allerdings nicht ganz der Theorie, da in der Theorie die Temperatur des kompletten Systems ist. Für die Berechnung der Temperatur wurde die Gleichung 4.6 genutzt. Durch die Normierung der Wirkungsquerschnitte auf den Wert von  $R(1)$  bei einer Stoßenergie von 0.2 eV sollen nur die Relationen der  $\sigma$  untereinander betrachtet werden. Die absoluten Werte, die sich deutlich unterscheiden, war schon in Abbildung 4.21 dargestellt. Bei dem Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten fällt auf, dass gewisse Ähnlichkeiten auftreten. Die relative Abfolge der verschiedenen Stoßenergien ist in beiden Fällen identisch und auch die relative energetische Lage stimmt näherungsweise überein. Bei der höchsten Stoßenergie beträgt die Differenz etwa zehn Prozent (was in dieser Auftragung absolute Werte sind).

Ebenfalls wird die Veränderung der Wirkungsquerschnitte mit steigender Rotationsanregung von der Theorie und dem Experiment zumindest ähnlich beschrieben, wobei die Theorie kein Minimum zeigt. Dies konnte aber auf Grund der theoretischen Gleichung nicht auftreten.

Festzuhalten bleibt, dass die Theorie vergleichbare relative Wirkungsquerschnitte vorhersagt, wie experimentell gemessen worden sind. Allerdings beschreibt die Theorie nur eine Gesamtenergie und keine Beiträge der einzelnen Energiefreiheitsgrade.

Die Auftragung der experimentellen Wirkungsquerschnitte gegen die Gesamtenergie aus Rotation und Translation wird von Letzterer dominiert, aber der Effekt bezogen auf den Energieunterschied ist bei Ersterer deutlich ausgeprägter. Wenn an solchen Stellen über die Gesamtenergie/totale Energie gesprochen wird, dann ist nur die Summe aus der Rotationsenergie und der Translationsenergie gemeint. Die weiteren Beiträge wie Schwingungsenergie oder Spin-Bahn-Aufspaltung sind während den Experimenten nicht verändert worden und werden daher nicht berücksichtigt.

$$E_{tot} = \langle E_{rot} \rangle + E_{cm} \quad (4.7)$$

$E_{tot} \hat{=}$  gesamte Energie

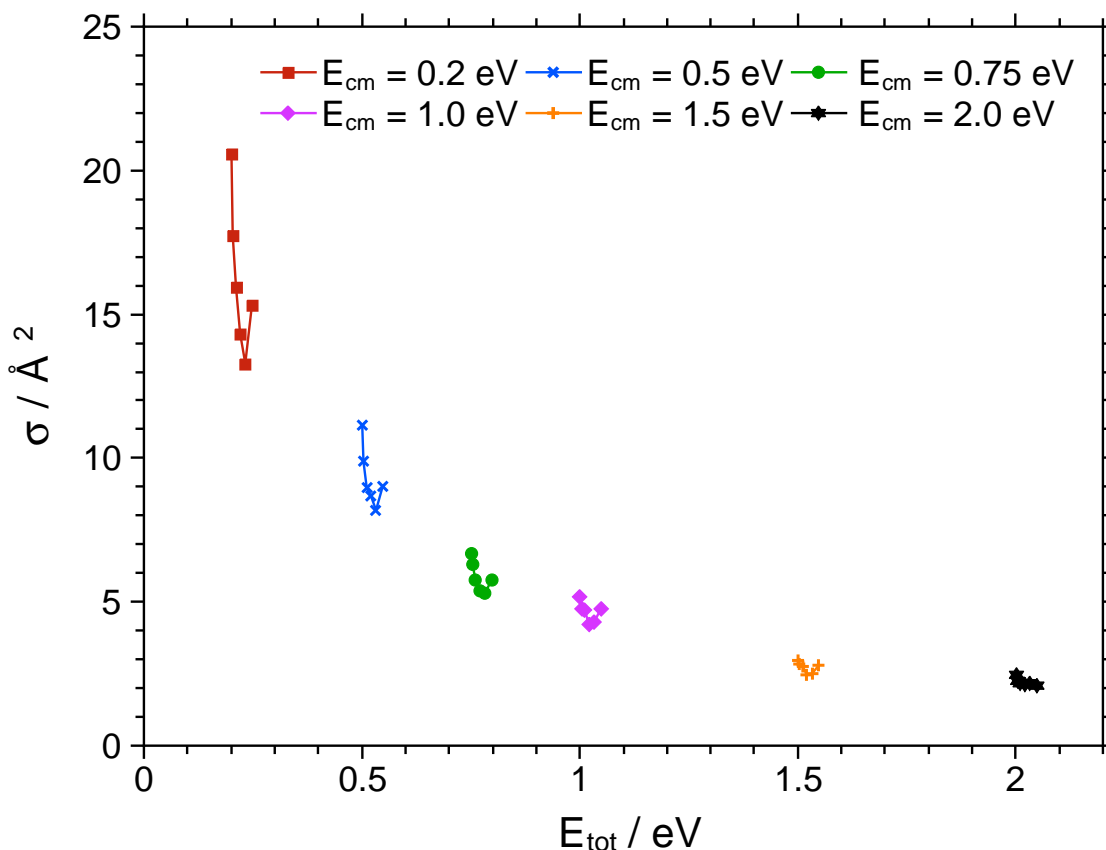


Abbildung 4.26: Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere  $E_{\text{tot}}$  für die PT-Reaktion.

Die aufgetragenen Punkte in Abbildung 4.26 zeigen eine sehr deutliche Abnahme des Wirkungsquerschnittes mit der Zunahme der Gesamtenergie. Außerdem zeigt der Verlauf der Punkte auch eine gewisse Ähnlichkeit mit den theoretischen Vorhersagen von Langevin, Stevenson und Giomousis<sup>[6,21]</sup>. Es ist aber auch eine Art Mikrostruktur durch die Änderung der Rotationsenergie in jeder Gruppe von Punkten zu erkennen, welcher in den bisherigen Theorien noch nicht erfasst ist.

Anschließend erfolgt die Darstellung der normierten Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen des Moleküls bei der Annäherung an den neutralen Stoßpartner. Für diese Auftragung sind die folgenden Formeln nötig, um die entsprechenden Werte zu errechnen.

$$\omega_{\text{rot}} = \frac{L_{\text{rot}}}{I} = \frac{N \cdot \hbar}{\mu \cdot r^2} \quad (4.8)$$

$\omega_{\text{rot}} \hat{=}$  Rotationsgeschwindigkeit;  $L_{\text{rot}} \hat{=}$  Drehmoment;  $I \hat{=}$  Trägheitsmoment

Das Trägheitsmoment kann alternativ auch über die Rotationskonstante berechnet werden, da der folgende Zusammenhang gilt:

$$I = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot B}, \quad (4.9)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Mittels der Rotationsfrequenz eines Teilchens kann die Anzahl der Umdrehungen innerhalb einer bestimmten Zeit berechnet werden. Bei der Annäherung der Moleküle muss somit die Festlegung einer relevanten Zeit erfolgen, in der sich die Teilchen schon gegenseitig beeinflussen. Allerdings nähern sich die Ionen unterschiedlich schnell einander an. Daher sollte für die unterschiedlichen Stoßenergien die Zeit über die Geschwindigkeit und einer maximalen Wechselwirkungsdistanz berechnet werden. Als Entfernung wurden 600 pm für das Reaktionssystem definiert, dies ist in etwa das Doppelte des kritischen Stoßparameters.

$$t = \frac{6 \cdot 10^{-10} \text{ m}}{v} \quad (4.10)$$

Die Geschwindigkeit ist unter der Annahme des ruhenden Stoßpartners nur von der Beschleunigung des Ions in der Ionisationszone abhängig. An dieser Stelle soll von der Laborenergie des Ions ausgegangen werden. Die Bewegung des Schwerpunktes spielt für die Annäherung unter der Annahme des ruhenden Stoßpartners keine Rolle.

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{lab}}{m}} \quad (4.11)$$

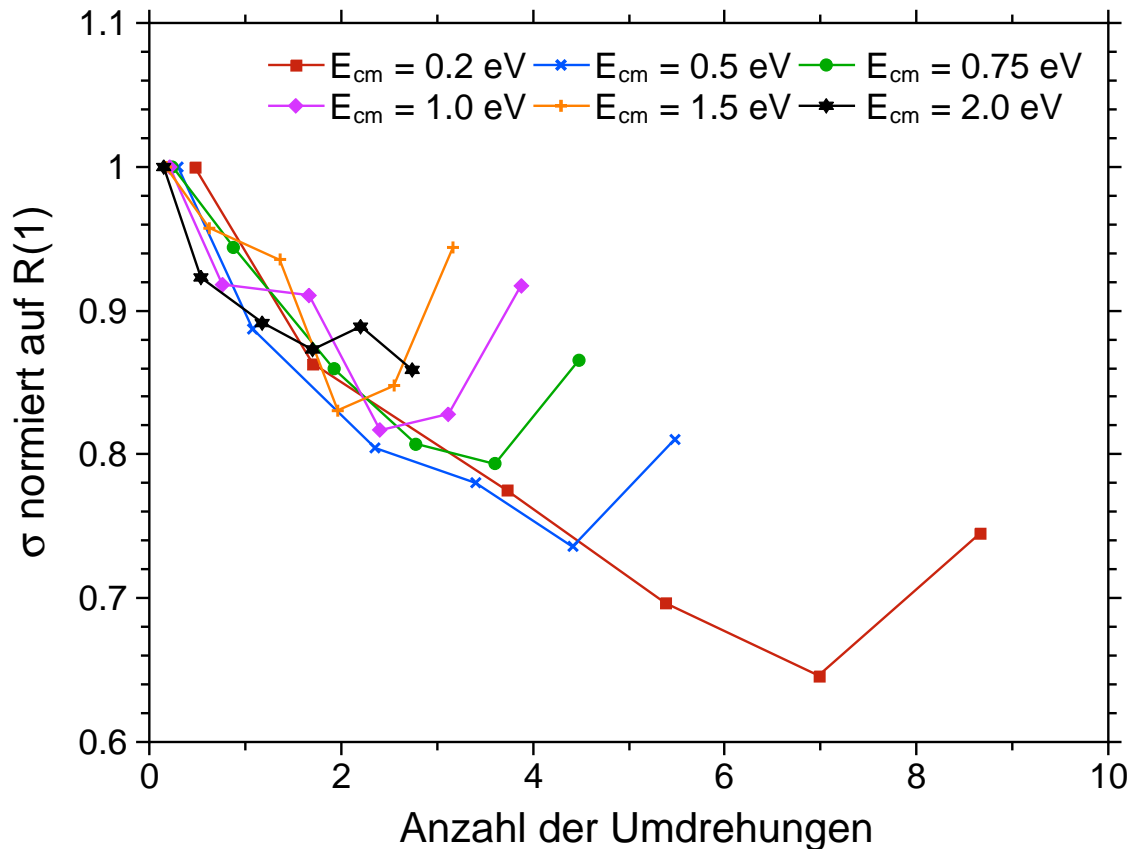
Diese Berechnungen wurden auch schon von Jens Wallauer im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt<sup>[184]</sup>. Er verzichtete allerdings auf die grafische Auftragung des normierten Wirkungsquerschnittes gegen die Anzahl der Umdrehungen des Moleküls.

**Tabelle 4.4:** Übersicht der Umdrehungszahlen für die verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Pumplinie \ $E_{cm}$	0.2 eV	0.5 eV	0.75 eV	1.0 eV	1.5 eV	2.0 eV
R(1)	0.47	0.30	0.24	0.21	0.17	0.15
R(2)	1.70	1.08	0.88	0.76	0.62	0.54
R(3)	3.72	2.36	1.92	1.67	1.36	1.18
R(4)	5.38	3.40	2.78	2.41	1.97	1.70
R(5)	6.98	4.41	3.60	3.12	2.55	2.21
R(6)	8.67	5.48	4.47	3.88	3.16	2.74

An Hand der Umdrehungszahlen, während sich die Ionen dem neutralen Molekül annähern, kann erkannt werden, dass sich innerhalb einer Stoßenergie die Anzahl der Ionendrehungen etwa verzwanzigfach bei Erhöhung der Rotationsanregung. Gleichzeitig variiert die Anzahl der Umdrehungen innerhalb einer Pumplinie maximal um einen Faktor drei. Somit sind sehr unterschiedliche Verhältnisse möglich. Die höchste Anzahl an Umdrehungen wird auf R(6) bei  $E_{cm} = 0.2$  eV mit 8.67 erreicht. Das entgegengesetzte Extrem sind 0.15 Rotationen auf R(1) mit  $E_{cm} = 2.0$  eV.

In Darstellung 4.27 sind die normierten Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen bei der Annäherung aufgetragen.

**Abbildung 4.27:** Auf R(1) normierte Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen für die PT-Reaktion.

Sehr auffällig ist, dass alle Kurven in ihren jeweils ersten vier bis fünf Punkten auf einer Linie liegen. Dies würde die Vermutung nahelegen, dass die Abnahme der Werte für  $\sigma$  von der Zahl der Umdrehungen des Ions bei der Annäherung an den Reaktionspartner dominiert wird. Allerdings hat diese Umdrehungszahl auch eine Beziehung zur Rotationsquantenzahl und der Rotationsenergie des Molekülions (siehe Gleichung 4.12).

$$n_{\text{Umdrehungen}} = \frac{2 \cdot \hbar \left( -0.5 + \sqrt{0.25 + \frac{E_{\text{rot}}}{B}} \right)}{\sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{lab,ion}}}{m_{\text{ion}}}} \cdot I} \quad (4.12)$$

$n_{\text{Umdrehungen}} \triangleq \text{Anzahl der Umdrehungen}$

Die verschiedenen anderen Einflussgrößen sind in den Punkten des Abweichens der Kurven von der gemeinsamen Geraden zu erkennen. Die Stoßenergie limitiert die Anzahl der Umdrehungen, die ein Molekülion bei der Annäherung an den neutralen Stoßpartner für eine gegebene Rotationsanregung vollführt. Der Punkt des Wiederanstiegs des Wirkungsquerschnitts ist vermutlich durch die Rotationsanregung in einem Reaktionssystem definiert. Dieser Fakt wird durch die Darstellung der (normierten) Wirkungsquerschnitte gegen die Rotationsenergie gestützt.

Nah verwandt mit der Darstellung der normierten Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen ist auch die Überlegung, welchen Einfluss das Drehmoment des Molekülions im Vergleich zu dem des Gesamtsystems besitzt. In Tabelle 4.5 ist das Verhältnis des Systemdrehimpulses gegen den Drehimpuls des einzelnen Ions aufgetragen.

Bei der Betrachtung der Daten fällt auf, dass der Drehimpuls des Gesamtsystemes um den Faktor 30 bis 400 größer ist, als der des Ions. Auf Grund der Unterschiede in der Größe des Wertes kann davon ausgegangen werden, dass eine Änderung des Drehimpulses im Molekülion keinen großen Einfluss auf die Reaktivität ausübt<sup>[185]</sup>. Als Randnotiz ist die Tatsache anzusehen, dass eine Änderung der Pumplinie eine stärkere Veränderung des Verhältnisses der Drehimpulse zueinander herbeiführt, als die Variation der Stoßenergie.

Die Auftragung der Wirkungsquerschnitte gegen das Verhältnis der Drehimpulse ist im Anhang in Abbildung 9.1 dargestellt. Es zeigt sich auch an dieser Stelle, dass

besonders die höheren Rotationsanregungen interessant sind, um das Verständnis dieser Reaktionen zu vertiefen.

**Tabelle 4.5:** Verhältnis der Drehmomente von dem Gesamtsystem in Relation zum Molekülion in Abhängigkeit der experimentellen Parameter.

Pumplinie \ $E_{cm}$	0.2 eV	0.5 eV	0.75 eV	1.0 eV	1.5 eV	2.0 eV
R(1)	438	551	610	656	726	780
R(2)	128	161	178	191	212	228
R(3)	64	80	89	96	106	114
R(4)	46	58	64	69	77	82
R(5)	37	46	51	55	61	65
R(6)	29	37	41	44	49	52

Die Ergebnisse der Messungen zum Paritätseinfluss sind in Tabelle 4.6 abgedruckt. Bei dieser Untersuchung erfolgte der Vergleich des Wirkungsquerschnitts von Ionen, die über die S(1)-Linie erzeugt worden sind mit den Ionen über die R(2)-Linie. Diese Ionen besitzen die gleiche Rotationsanregung, aber unterscheiden sich in der Parität.

**Tabelle 4.6:** Wirkungsquerschnitte von R(2) und S(1) auf verschiedenen  $E_{cm}$ .

$E_{cm} / \text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}^2$	STD / $\text{\AA}^2$	$\sigma / \text{\AA}^2$	STD / $\text{\AA}^2$	Abweichung
	R(2)-Linie		S(1)-Linie		
0.2	17.76	1.19	17.19	0.74	3.31%
0.5	9.88	1.06	10.65	0.53	-7.29%
0.75	6.30	0.31	5.84	0.55	8.00%
1.0	4.75	0.30	4.77	0.24	-0.40%
1.5	2.83	0.59	2.81	0.40	0.55%
2.0	2.25	0.40	2.34	0.43	-3.73%
	11.20%		9.37%		

Die Ergebnisse zeigen, dass die Schwankung der einzelnen Messwerte größer ist, als die Unterschiede zwischen den beiden Linien. Die beiden in der letzten Zeile stehenden Prozentwerte geben die durchschnittliche relative Standardabweichung der entsprechenden Linie an, die rund 10% beträgt. Der Unterschied zwischen den beiden Pumplinien ist im Maximalfall 8%, aber es gibt für die Abweichung keinen erkennbaren Trend. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Parität auf die Reaktion keinen nachweisbaren Einfluss ausübt. In den Folgemessungen ist es möglich einzelne Linien durch ihr Pendant (nur in der Parität unterschiedlich) in anderen Zweigen zu ersetzen. Dieses ist besonders dann von Interesse, wenn sich zwei Linien überschneiden.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Wirkungsquerschnitte ausgeprägte Abhängigkeiten in Bezug auf die Translationsenergie und Rotationsanregung zeigen. Die Abnahme der Sigmawerte mit steigender Stoßenergie ist schon aus den Theorien von Langevin<sup>[21]</sup> und zahlreichen Experimenten<sup>[44,48,50,58,59]</sup> bekannt.

Hinsichtlich der Veränderung der Wirkungsquerschnitte mit steigender Rotationsanregung - also dem auftretenden Minimum bei R(4) bis R(5) gibt es keine mir bekannte gültige Theorie. Es gab allerdings bereits Arbeiten, in welchen ein Einfluss der Rotationsanregung auf die Sigmawerte gemessen wurde. Dabei ist zu unterscheiden, welches Teilchen bezüglich seiner Rotation betrachtet worden ist: Ion<sup>[56,58,59]</sup> oder Molekül<sup>[38,41,42]</sup>.

Das Durchlaufen eines Minimums konnte in den Arbeiten allerdings nicht beobachtet werden. Einzig die Arbeit von Sathyamurthy<sup>[60]</sup> gibt Hinweise auf ein solches Verhalten. Die Ergebnisse, welche in diesem Abschnitt vorgestellt worden sind, zeigen klare Trends. Da wäre das Minimum der Wirkungsquerschnitte zwischen R(4) und R(5), welches bei allen Kurven (außer  $E_{cm} = 2.0$  eV) gleich ist. Zusätzlich der abnehmende Rotationseffekt auf die Wirkungsquerschnitte bei steigender Kollisionsenergie.

Die Abnahme der normierten Sigmawerte ist bei der Auftragung gegen die Anzahl der Umdrehungen für alle Kurven gleich, dies könnte ein Zufall sein, da es mir bis jetzt nur für dieses Reaktionssystem bekannt ist. Es ist aber ebenso eine Auffälligkeit, wie das Minimum der Wirkungsquerschnitte bei der gleichen Rotationsanregung. Diese könnte damit erklärt werden, dass die Rotationsenergie zur Überwindung einer Barriere beiträgt. Beide Ergebnisse könnten die ersten Hinweise auf die entscheidenden Einflüsse für den Rotationseffekt sein, da die Abnahme mit der Anzahl der Umdrehungen korreliert und die Position den Minimums mit der mittleren Rotationsenergie.

#### 4.3.3 Modellierung der experimentellen Daten

An die erhaltenen Daten wurden mehrere Modelle angefitet. Das erste zu besprechende Modell hat Jens Wallauer im Rahmen seiner Masterarbeit vorgestellt<sup>[184]</sup>. Danach erfolgte eine schrittweise Entwicklung eines Modells, bevor im Anschluss Funktionen und Ansätze für die vorangegangenen Systeme wie  $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2$  verwendet wurden<sup>[76]</sup>. Am Ende des Prozesses fand die Rückkehr zu dem schrittweise entwickelten Modell statt, da es die besten Ergebnisse bezüglich der Restfehlerquadratsumme liefert.

Später erfolgte auch noch die Untersuchung einer anderen Modellierungsfunktion. Diese basiert auf den Rotationsgeschwindigkeiten der beiden Moleküle und ist daher anschaulicher bzw. physikalisch verständlicher.

Auf den folgenden Seiten sollen die einzelnen Modelle kurz vorgestellt werden. Den Beginn machen generelle Vorüberlegungen.

### Vorüberlegungen

Der Blick auf die Darstellung der Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Gesamtenergie (Abbildung 4.26) zeigt Ähnlichkeiten mit Langevin<sup>[21]</sup>, Stevenson und Gionmouis<sup>[6]</sup> auf. Demzufolge sollte auch die Fitfunktion an deren Modelle angelehnt sein. Zusätzlich muss die Gleichung aber noch um die Auftrennung der verschiedenen Energie erweitert werden. Dazu wird der folgende Ansatz verwendet:

$$\sigma(E_{tot}) = a \cdot E_{tot}^{-0.5} = a \cdot (E_{cm} + \langle E_{rot} \rangle)^{-0.5}. \quad (4.13)$$

Eine weitere Überlegung auf Grund der Ergebnisse ist, dass die Rotationsenergie kein einfacher Summand ist, sondern selber Argument einer Funktion. Diese Funktion sollte auch die Möglichkeit eines Minimums beinhalten (vergleiche Gleichung 4.14).

$$\sigma(E_{cm}, E_{rot}) = a \cdot [E_{cm} + f(\langle E_{rot} \rangle)]^{-0.5} \quad (4.14)$$

Eine weitere Überlegung basiert auf der Auftragung der normierten Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere Rotationsenergie. Es ist aufgefallen, dass der Effekt durch die Rotationsenergie von der Stoßenergie abhängig zu sein scheint, wie in der Gleichung 4.15.

$$\sigma(E_{cm}, E_{rot}) = a \cdot [E_{cm} + f(\langle E_{rot} \rangle, E_{cm})]^{-0.5} \quad (4.15)$$



**Masterarbeit Jens Wallauer**

Jens Wallauer hat im Rahmen seiner Masterarbeit<sup>[184]</sup> die folgende Gleichung 4.16 zum Modellieren der Daten vorgeschlagen:

$$\sigma(E_{cm}, E_{rot}) = a \cdot E_{cm}^b + \frac{c \cdot [ < E_{rot} > - d ]^2 + e}{f \cdot E_{cm}^{g \cdot E_{cm}^h}} \quad (4.16)$$

Die Fits hat Jens Wallauer mit einem selbst geschriebenen Programm durchgeführt, wobei sein Algorithmus dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus ähnelt.

**Tabelle 4.7:** Fitparameter für die PT-Reaktion nach der Gleichung 4.16.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
a	9.257	e	-16.36
b	-1.068	f	3.231
c	0.003364	g	1.036
d	29.51	h	-0.1208

Nach der Optimierung hat er die Parameter aus Tabelle 4.7 erhalten mit einer Restfehlerquadratsumme von 4.25. Dieser Wert ist schon ziemlich gut, allerdings sind in der Gleichung auch acht Parameter enthalten. Es fällt schwer die Existenz aller Parameter anschaulich zu begründen, wie Faktoren aus der Langevintheorie oder notwendige Skalierung zwischen den verschiedenen Einflüssen ( $E_{cm}$ ,  $E_{rot}$ ). Weitere Probleme beim Fitten treten durch voneinander abhängige Parameter und der Wahl bei ungeeigneten Startparametern auf.

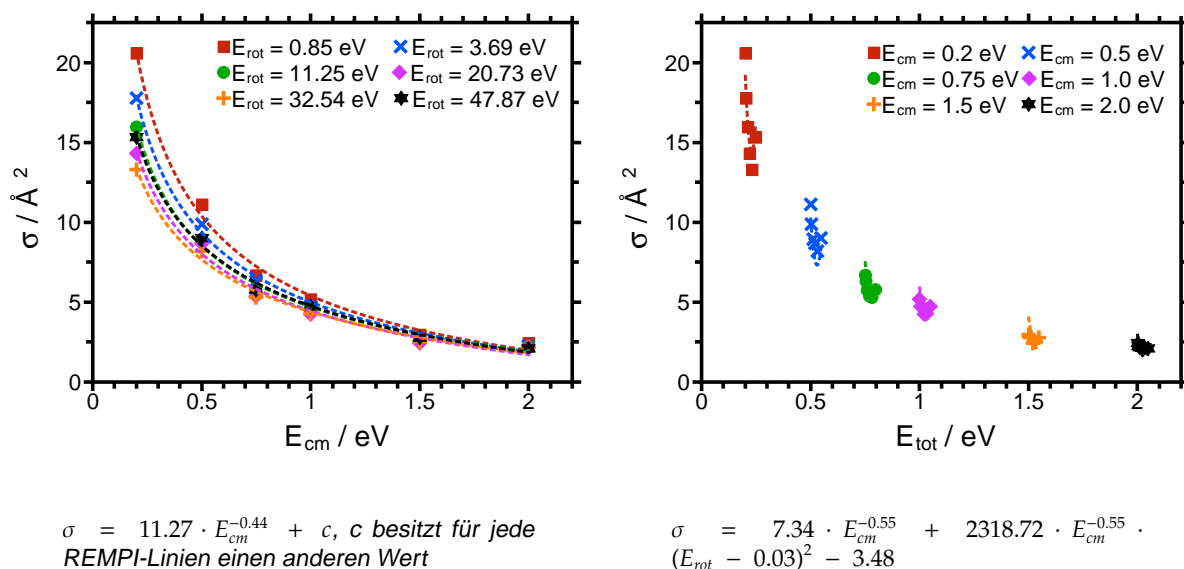
**Schrittweises Entwickeln eines Modells**

Bei diesem Ansatz sollte sich dem Fitmodell schrittweise genähert werden. Dazu fand zunächst eine Vernachlässigung der Rotationsenergie statt. Es galt somit die folgende Gleichung:

$$\sigma(E_{cm}) = a \cdot E_{cm}^b + c. \quad (4.17)$$

Der Einfluss der Rotationsenergie sollte zunächst durch den vollkommen beliebigen Parameter c aufgefangen werden, welcher für jede Pumplinie veränderlich war. Diese

Funktion berücksichtigt also nicht, dass der Rotationseinfluss sich mit der Stoßenergie verändert. Die Restfehlerquadratsumme der ersten Modellierungsstufe beträgt 17.20.



**Abbildung 4.28:** Darstellung der beiden Stufen der Modellentwicklung.

Im zweiten Schritt wurde eine Funktion eingeführt, um den Rotationseinfluss zu modellieren, die auch mit der Stoßenergie skaliert. Der Ansatz kommt zwar mit nur fünf Parametern aus, besitzt aber eine Restfehlerquadratsumme von 14.14. Auffällig bei den Parametern ist, dass der Wert  $b$  nahezu den Langevinwert von -0.5 besitzt. Die Parameter setzen sich aus den Skalierungsfaktor der Langevintheorie (in diesem Modell 7.34) und dem Exponenten (hier -0.55) zusammen. Dazu kommt ein Skalierungsfaktor für den Einfluss der Rotationsenergie (hier 2318.72/7.34) und die Festlegung des Minimum von  $\sigma$  durch den Einfluss der Rotationsenergie (-0.03). Der letzte Parameter (-3.48) stellt eine Art Offset dar.

### Genetische Algorithmen

Mittels eines genetischen Algorithmuses<sup>[163]</sup> sollten viele verschiedene Fitfunktionen getestet werden, die bereits in einer früheren Arbeit<sup>[76]</sup> Verwendung fanden. Dabei handelt es sich um einfache Geraden-, Logarithmus- oder Exponentialfunktionen bis hin zu komplexeren Varianten.

Als komplexere Modellierungsfunktionen wären Gauss'sche, Boltzmann'sche, asym-

metrische und sigmoidale Gleichungen zu nennen. Die besten dieser Funktionen erreichten Restfehlerquadratsummen von 7.69, wobei der Rechenaufwand der Optimierung verhältnismäßig hoch war. Zusätzlich ist die Interpretierbarkeit bzw. Anschaulichkeit der Parameter mitunter sehr schwierig. Darüber hinaus schien keine der Gleichungen universell einsetzbar (also auch für andere Reaktionssysteme) zu sein - zumindest nicht mit ähnlicher Güte des Fits.

Es fanden auch Bemühungen statt den genetischen Algorithmus mittels Labview und einem Levenberg-Marquadt-Algorithmus zu kreuzen. Die Hoffnung bestand darin, sowohl die Geschwindigkeit des Fitvorgangs als auch die Zuverlässigkeit und Güte des Fits zu erhöhen. Trotz zahlreicher Versuche in dieser Hinsicht wurden keine überzeugenden Ergebnisse hinsichtlich der Beschreibung der experimentellen Daten erhalten. Daher wurde ein anderer Ansatz erfolgt.

#### Modellierung basierend auf der mittleren Rotationsenergieabhängigkeit

Nachdem die Modellierungen mit den genetischen Algorithmen nicht den gewünschten Erfolg gezeigt haben, führte der Weg zurück zu dem Fitmodell auf Grund von methodischen Überlegungen. Dabei konnten auch die Erkenntnisse aus dem schrittweisen Entwickeln des Fitmodells genutzt und dieses Modell überarbeitet werden.

$$\sigma = a \cdot E_{cm}^b + c \cdot E_{cm}^b \cdot (E_{rot} + d)^2 + e \quad (4.18)$$

In Gleichung 4.18 ist der Ansatz des schrittweise Entwickelns einer Modellfunktion erneut aufgeführt. Durch einige Umformungen und die Trennung der beiden Exponenten für die Stoßenergie voneinander wurde Gleichung 4.19 erhalten<sup>[185]</sup>. Als eine weitere Modifikation ist das Hinzufügen der Rotationskonstanten<sup>[187]</sup> zu betrachten, dank welcher diese Gleichung eventuell universeller eingesetzt werden kann.

$$\sigma(E_{cm}, E_{rot}) = a \cdot \left[ E_{cm} + \frac{\left( \frac{\langle E_{rot} \rangle + b}{B_0} \right)^2 + c}{d \cdot E_{cm}^e} \right]^f \quad (4.19)$$

Die Parameter der Fitfunktion wurden mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus optimiert und es konnte eine Restfehlerquadratsumme von 3.26 erreicht werden.

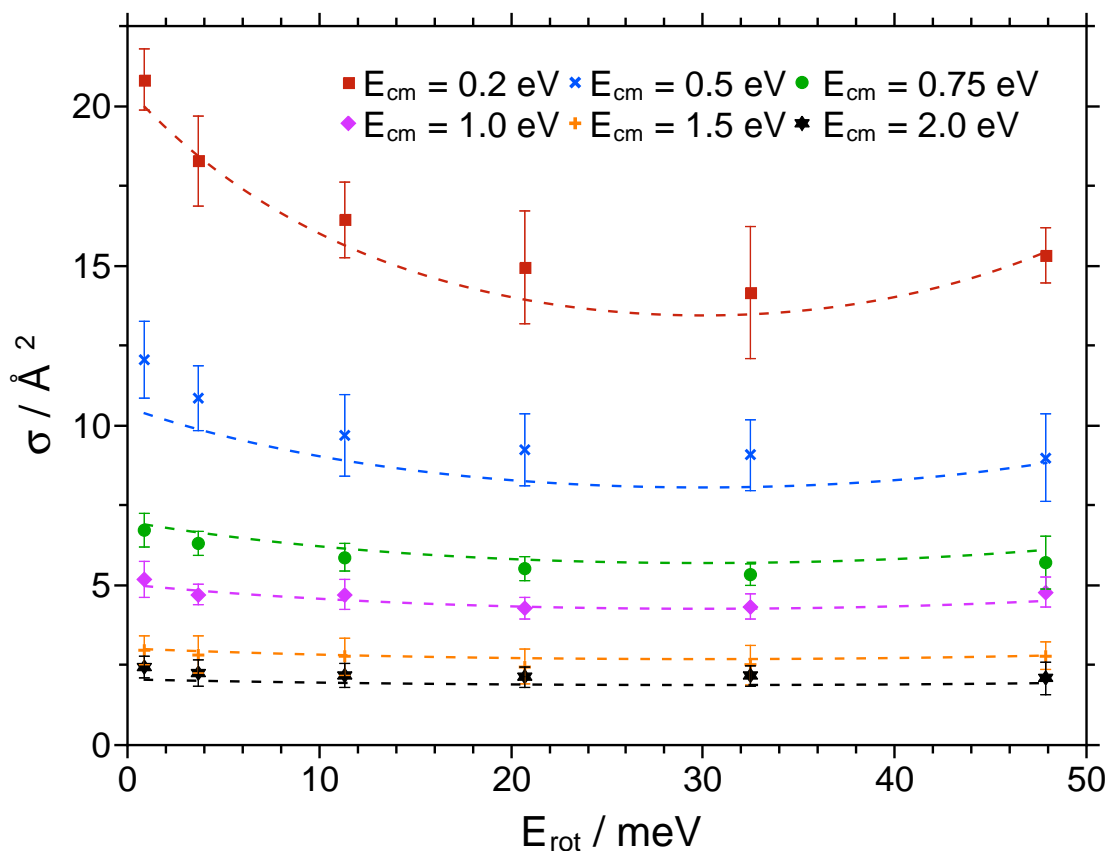


Abbildung 4.29: Fitkurve für das finale Fitmodell gegen  $\langle E_{\text{rot}} \rangle$  aus<sup>[185]</sup>.

Die optimalen Fitparameter, Rotationskonstante und Restfehlerquadratsumme sind der Übersicht in Tabelle 4.8 gegeben<sup>[185]</sup>.

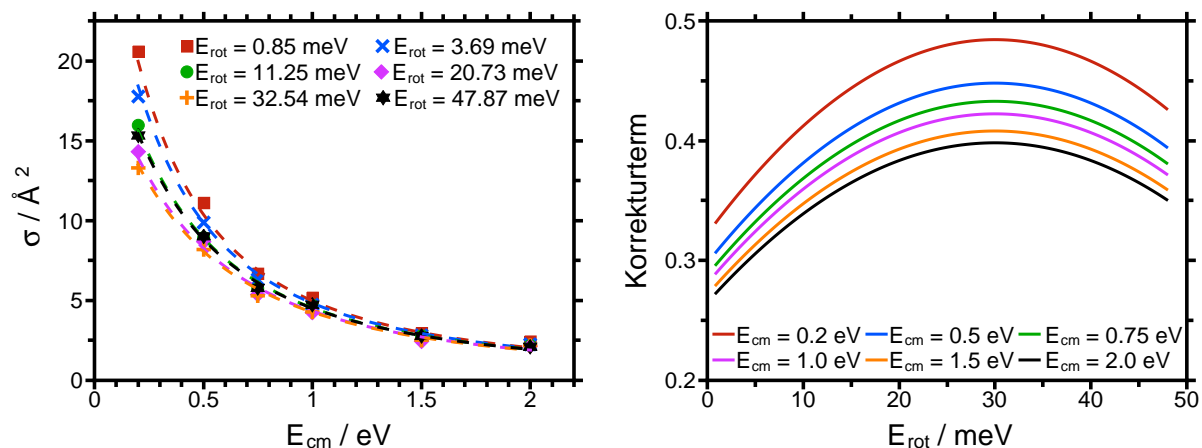
Zur Begründung der einzelnen Parameter ist zu sagen, dass bereits zwei Parameter

Tabelle 4.8: Fitparameter für die PT-Reaktion nach der Gleichung 4.19.

Parameter	Wert
a	7.415
b	-0.03
c	$-2.806 \cdot 10^{-5}$
d	$-6.642 \cdot 10^{-5}$
e	0.085
f	-1.569
$B_0(\text{HCl})$	9.794
$\sum R^2$	3.254

(a,f) in der Langevintheorie enthalten sind. Darüber hinaus besitzt eine Parabel drei Parameter, um ihre Lage bezüglich der X-Achse (b), der Y-Achse (c) und ihre Öffnung (d) zu definieren. Der sechste Parameter (e) ist mit der Stoßenergieabhängigkeit

des Rotationseinflusses zu erklären<sup>[185]</sup>. Dieser skaliert nicht im gleichen Maße wie der Wirkungsquerschnitt mit der Gesamtenergie sondern benötigt einen eigenen Parameter. Der Parameter  $e$  stellt auch gleichzeitig die Weiterentwicklung im Vergleich zu dem „schrittweise entwickelten“ Fitmodell dar.



**Abbildung 4.30:** Links: Fitkurven gegen die Stoßenergien rechts: Korrekturterm abhängig von der Rotationsenergie.

Im linken Graphen der Darstellung 4.30 kann der Korrekturterm im Fitmodell betrachtet werden. Die einzelnen Kurven repräsentieren unterschiedliche Translationsenergien. Bei den Minimum der Wirkungsquerschnitte in Graphen 4.29 besitzt der entsprechende Korrekturterm ein Maximum. Die Erklärung dafür liegt in der Langevingleichung bei welcher der Wirkungsquerschnitt mit steigender Energie sinkt. Somit ist der Wirkungsquerschnitt kleiner, wenn ein größerer positiver Wert zu dem Argument der Funktion hinzuaddiert wird.

Das finale Fitmodell basierend auf der Energie stellt eine sehr gute Beschreibung der Messwerte mit einer minimalen Anzahl an Parametern dar. Trotzdem erfolgte die Entwicklung eines weiteren Ansatzes zur Beschreibung der experimentellen Daten. Dieser basiert auf den Rotationsgeschwindigkeiten der beteiligten Spezies und der Relation selbiger.

#### Modellierung basierend auf der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten

Bei der Begründung für die Nachvollziehbarkeit der Parameter kam die Idee auf, statt den Energien die Rotationsgeschwindigkeiten der beiden Teilchen zu nutzen<sup>[185]</sup>. Dieser Ansatz ist ähnlich der ADO-Theorie (Average Dipole Orientation)<sup>[23–25,40]</sup>, da

die Orientierung der beiden Teilchen zueinander berücksichtigt wird/werden soll.

Die Überlegung basiert auf dem Gedanken eine anschaulichere Größe zu verwenden, um das Fitmodell zu modifizieren. Gleichzeitig verschiebt sich auch der Fokus der dominierenden Eigenschaft etwas. In den bisher vorgestellten Modellen war stets die Energie (Rotation und Translation) die bestimmende Größe. In diesem Ansatz findet der Austausch der (mittleren) Rotationsenergie gegen die Rotationsgeschwindigkeit des Ions statt. Zeitgleich wird auch der Parameter  $c$ , der das Minimum der Parabel definiert, gegen die Rotationsgeschwindigkeit des Neutralteilchens ersetzt.

Ein Vorteil dieser Änderung besteht darin, dass hier der zweite Summand in der Klammer von der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten abhängig ist. Somit verschiebt sich auch das Augenmerk bezüglich der Einflüsse auf die Wirkungsquerschnitte von der Rotationsenergie zur geometrischen Ausrichtung der beiden Teilchen beschrieben durch die Rotationsgeschwindigkeiten. Gleichzeitig könnte damit auch der scheinbaren Geraden aus der Auftragung der normierten Sigmawerte gegen die Anzahl der Umdrehungen des  $\text{HCl}^+$  bei der Annäherung (siehe Abbildung 4.27) Rechnung getragen werden.

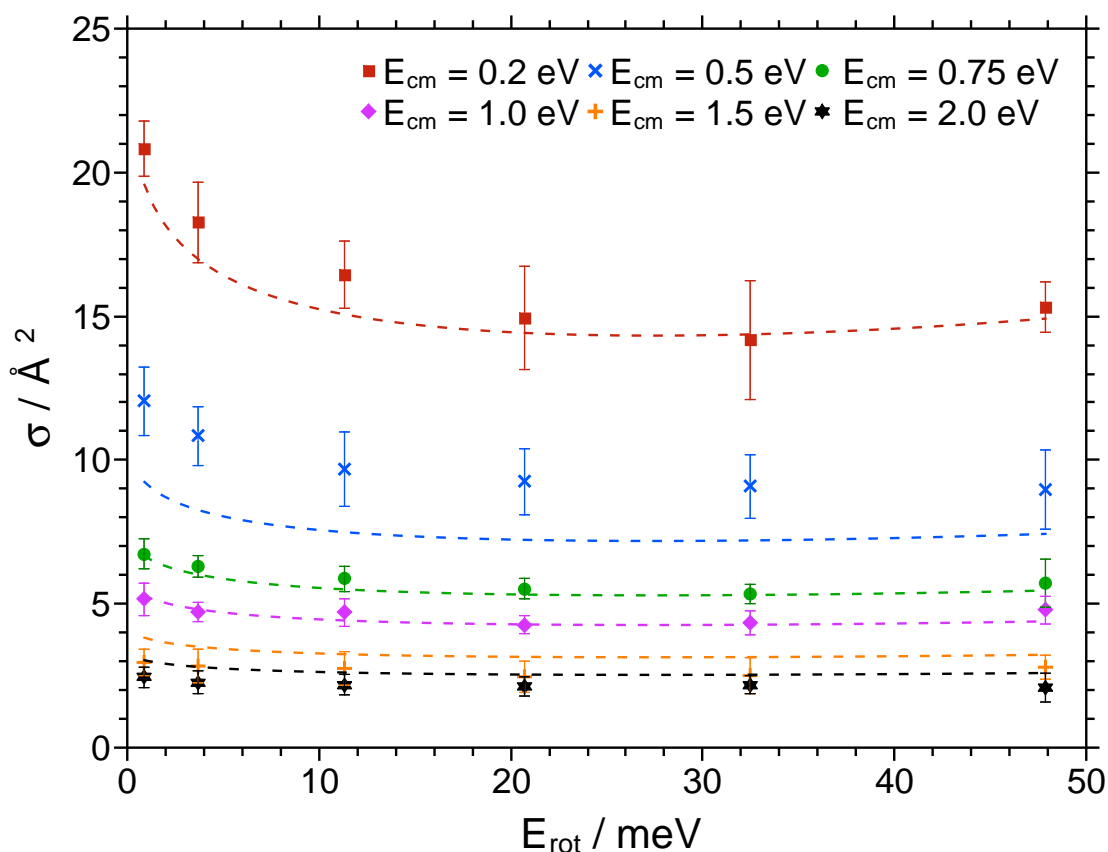
$$\sigma(E_{cm}, \omega_{Ion}, \omega_{Neutral}) = a \cdot \left[ E_{cm} + \frac{(\omega_{Ion} - \omega_{Neutral})^2 + b}{c \cdot E_{cm}^d} \right]^e \quad (4.20)$$

$\omega_{Ion} \hat{=}$  Rotationsgeschwindigkeit des Ions;  $\omega_{Neutral} \hat{=}$  Rotationsgeschwindigkeit des Neutralteilchens

Ein weiterer Vorteil der Modifikation besteht in der Reduzierung der Fitgleichung um einen Parameter, während eine zusätzliche physikalische Größe (Rotationsgeschwindigkeit des Neutralteilchens) hinzukommt. Während der Entwicklung der Fitgleichung wurde versucht einen weiteren Parameter ( $b$ ) einzusparen. Dies führte jedoch zu wesentlich höheren Restfehlerquadratsummen. Die optimierten Werte sind in Tabelle 4.9 abgedruckt, die grafische Darstellung der Modellierung in Abbildung 4.31.

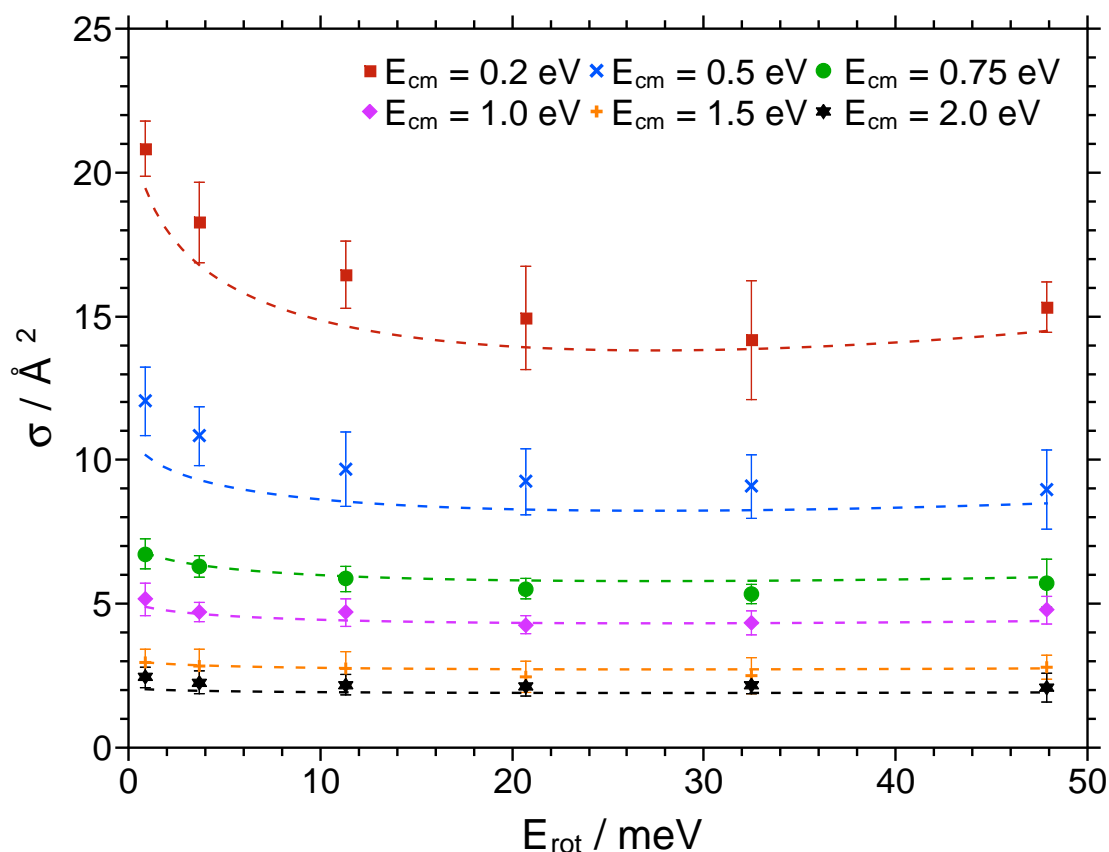
**Tabelle 4.9:** Fitparameter für die PT-Reaktion nach Gleichung 4.20, allerdings mit  $b=0$ .

Parameter	Wert
a	4.264
c	-16.034
d	-0.804
e	-0.753
$\sum R^2$	21.854

**Abbildung 4.31:** Fitkurve für das Fitmodell unter Nutzung der Rotationsgeschwindigkeiten und nur vier Parametern gegen  $\langle E_{rot} \rangle$ .

Wie in Abbildung 4.31 auffällt, so zeigt auch die Restfehlerquadratsumme, dass der Fit die Messpunkte nur ungenau beschreiben kann. Besonders für die zweitkleinste Stoßenergie liegen einige Punkte teils sehr deutlich selbst unter Berücksichtigung ihrer Standardabweichung neben der Kurve aus der Fitgleichung. Zusätzlich ist der Unterschied in der Restfehlerquadratsumme zu dem Fitmodell mit der Rotationsenergie als Parameter um einen Faktor 6.7 schlechter.

In der folgenden Grafik 4.32 und der zugehörigen Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse aus der Modellierung mittels der unveränderten Gleichung 4.20 dargestellt.



**Abbildung 4.32:** Fitkurve für das Fitmodell unter Nutzung der Rotationsgeschwindigkeiten und fünf Parametern gegen  $\langle E_{rot} \rangle$  <sup>[185]</sup>.

**Tabelle 4.10:** Fitparameter für die PT-Reaktion nach Gleichung 4.20 <sup>[185]</sup>.

Parameter	Wert
a	6.969
b	-13.629
c	-37.17
d	0.112
e	-1.528
$\sum R^2$	8.194

Durch die Nutzung des weiteren Parameters ( $b \neq 0$ ) konnte die Qualität des Fits deutlich verbessert werden. Die Restfehlerquadratsumme ist um mehr als einen Faktor 2.6 kleiner geworden und nur noch zweieinhalb mal so groß wie mit dem anderen Fitmodell. Im Rahmen der Messungenauigkeit liegen alle fast Ergebnisse der Modellierung auf den Messpunkten.

Welches der beiden Fitmodelle am Ende das bessere ist, lässt sich schwer entscheiden. Das energiebasierte Modell hat den Vorteil der geringeren Restfehlerquadratsumme und es entspricht eher der typischen Auftragung der Daten (da  $E_{rot}$  das Argument ist). Das Modell mit der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten hingegen kann leichter



nachvollzogen werden und ist vom Ablauf der Reaktion her eher plausibel.

Allerdings gilt für das Rotationsgeschwindigkeitsbasierte Fitmodell mit der vorgeschlagenen Gleichung 4.20 folgende Grundannahme: Die Wirkungsquerschnitte sind am niedrigsten, wenn die Rotationsgeschwindigkeiten der beiden Teilchen gleich groß sind. Wie genau diese Annahme in der Realität zutrifft ist schwierig einzuschätzen. Zwar ist es so, dass sich im Fall der gleichen Rotationsgeschwindigkeiten die relative Orientierung zu einander ändert, aber ist das der ungünstigste Fall?

Es könnte sein, dass eine komplexere Fitgleichung, bei der neben der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten auch die Stoßenergie in dem Term berücksichtigt wird eine genauere Beschreibung liefert.

#### 4.3.4 Quantenmechanische Rechnungen

Die quantenmechanischen Rechnungen erfolgten, um weitere Informationen über den Verlauf der Reaktion zu erhalten. Es gab bereits eine Arbeit von Burda<sup>[188]</sup> aus dem Jahre 1997 in der unter anderem auch zur Reaktion von  $HCl^+ + HCl$  Rechnungen erfolgt sind. Sie haben hierbei einen Reaktionsverlauf mit einem Zwischenzustand und zwei Übergangszuständen erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Rechnungen reproduziert werden, wobei auch ein etwas anderes theoretisches Niveau verwendet wird. Des Weiteren findet die Korrektur der Energiewerte um die Nullpunktsschwingungsenergie statt. Diese Korrektur ist besonders bei der Verwendung von Isotopen ein wichtiger Aspekt, aber besitzt auch in der reinen Selbstreaktion schon ein bedeutender Einfluss.

Den Beginn der Betrachtungen stellt der Vergleich der Energien auf den verschiedenen theoretischen Niveaus dar. Dazu sind in Tabelle 4.11 die relativen Energien der verwendeten Kombinationen aus Methode und Basissatz aufgetragen. Es handelt sich jeweils um die nullpunktsschwingungskorrigierte, thermische Energie der Moleküle. Die Energien für den Startpunkt der Reaktion wurden auf Null gesetzt und alle anderen Energien relativ dazu angegeben.

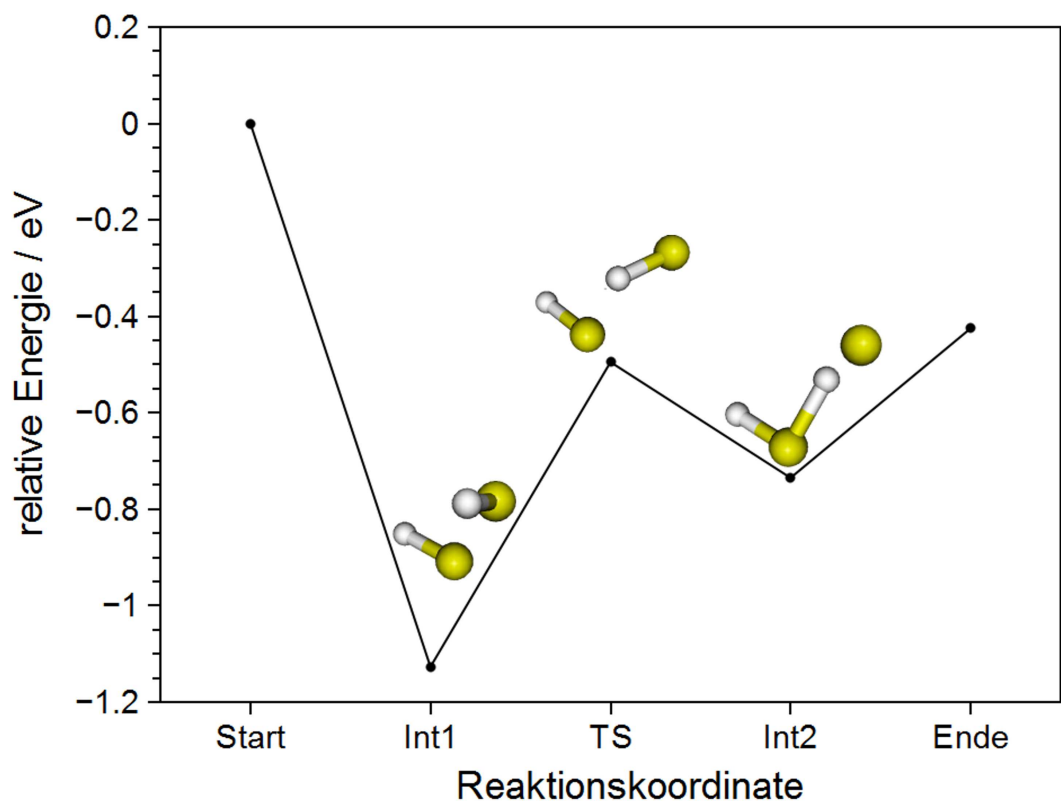
**Tabelle 4.11:** Übersicht der theoretischen Niveaus im Rahmen der PT-Reaktion.

Reaktions- schritt	MP2 def2-tzvpp	CCSD def2-tzvpp	CCSD(T) def2-tzvpp	CCSD(T) cc-pVTZ	CCSD(T) aug-cc-pVTZ
Start	0	0	0	0	0
Int1	-1.115	-0.975	-1.071	-1.061	-1.127
Int3	-0.365	-0.343	-0.439	-0.446	-0.495
Int2	-0.744	-0.658	-0.702	-0.712	-0.735
Ende	-0.427	-0.441	-0.436	-0.438	-0.425

Bei der Betrachtung der Werte in Tabelle 4.11 fällt auf, dass sich die einzelnen Ergebnisse sehr stark ähneln. Besonders in Bezug auf die Reaktionsenthalpie sind die Zahlenwerte nahezu identisch. Im Vergleich dazu beträgt der experimentelle Wert -591 meV<sup>[181,182]</sup>.

Für die weiteren Diskussionen finden lediglich die CCSD(T)-Energien auf dem aug-cc-pVTZ-Basissatz Verwendung. Auch wenn diese Rechnungen die zeitaufwendigsten darstellen, so ist es auch das höchste Niveau mit dem größten/geeignetsten Basissatz. In Abbildung 4.33 ist der Verlauf der relativen Energie während der Reaktion aufgetragen. An dieser Stelle werden immer noch die thermischen, um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierten, Werte verwendet. In der Tabelle 4.12 erfolgt die Nutzung der elektronischen, korrigierten Energie für die Eduktionen. Diese Vorgehensweise kann mit der zusätzlichen (definierten) Energie bezüglich der Translation und Rotation begründet werden. Während des Entstehungsprozesses erfolgt die Betrachtung der Moleküle als „kalt“, da eine gezielte Ionisation definiert rotierender Moleküle stattfindet. Gegen eine solche Betrachtung spricht die Tatsache, dass die Moleküle nicht perfekt zustandsselektiert sind. Außerdem besitzen die Ionen auch unterschiedliche kinetische Energie, welche zum Teil aus der thermischen Startenergie der Moleküle herrührt.

Aus dem Verlauf der Energiekurve während der Reaktion ergeben sich zwei Minima und ein Übergangszustand. Da die Moleküle sich in der Gasphase im Hochvakuum bewegen, ist die Stoßzahl sehr gering und die Chance Energie abzugeben damit auch. Andere Möglichkeiten des Energieverlusts stellt die Emission von Photonen dar, die aber in der Literatur für diese Reaktion nicht bekannt ist. Die Folge daraus ist, dass die Moleküle nicht in einem, der beiden Minima verweilen, sondern zu den Produkten weiter reagieren.



**Abbildung 4.33:** Schematische Darstellung, des Reaktionsverlaufes der PT-Reaktion mit den komplett thermischen Energiewerten auf CCSDT/aug-cc-pVTZ//CCSD/tzvpp<sup>[185]</sup>.

Da auch keine der Potentialbarrieren höher liegt als der Ausgangszustand steht den Molekülen in aller Regeln genügend Energie für die Reaktion zur Verfügung.

Auffällig ist, dass die Abfolge der drei Zwischenstrukturen einer Art Rotationsbewegung zu folgen scheint. Das in der Darstellung rechte, obere HCl-Molekül dreht sich mit dem Wasserstoffatom in die Achse zwischen den beiden Chloratomen ein. Diese Bewegung könnte auch den Einfluss der Rotation auf die Reaktivität erklären, da eine stärkere/schwächere Rotation die Einnahme des Übergangszustandes erleichtert/erschwert. Des Weiteren ist auch die Verweildauer im Übergangszustand vermutlich unter anderem von der Rotation des Moleküls abhängig.

Während der Durchführung der Rechnungen wurde ein zweiter Übergangszustand gefunden, der einen deutlich kürzeren Chlor-Chlor-Abstand aufweist. Zusätzlich lag diese Geometrie energetisch deutlich höher und beim Folgen der Mode war das Reaktionsprodukt ein  $\text{HCl}_2^+$ -Molekül. In den Messungen konnte diese Spezies aber nicht detektiert werden. Dies ist eventuell mit einer zu geringen Translationsenergie zu erklären. Zusätzlich ist es möglich, dass die Reaktion nur eine sehr geringe Effizienz aufweist.

Die Energiedifferenzen verändern sich entscheidend, sobald der Wechsel von der thermischen Behandlung der Eduktionen zu 0 Kelvin statt findet. Durch diese Umstellung wird der Entropieeffekt des Teilchens aufgehoben und die Energie des Eduktions steigt an. Die Folge davon ist ein Absinken der Reaktionsenthalpie.

**Tabelle 4.12:** Vergleich der relativen Reaktionsenthalpien bei unterschiedlicher Behandlung des Eduktions für die PT-Reaktion.

Reaktionsschritt	thermisch	0 Kelvin
Start	0	0
Int1	-1.127	-1.632
Int3	-0.495	-1.000
Int2	-0.735	-1.241
Ende	-0.425	-0.931

Der qualitative Verlauf der relativen Energie während der Reaktion ändert sich allerdings nicht.

Bei der Verwendung der Variante mit 0 Kelvin muss aber unbedingt darauf geachtet werden, dass für das Eduktion nur die um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierte elektronische Energie berücksichtigt wird. Für alle anderen Spezies hingegen findet die freie thermische Gibbsenergie Verwendung, welche z. B. auch einen Entropiebeitrag besitzt. Der Unterschied beträgt für  $\text{HCl}^+$  auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/def2-tzvpp 506 meV.

Die Rechnungen bestätigen auf jeden Fall den vorgeschlagenen Verlauf der Reaktion von Burda. Die Protonentransferreaktion im  $\text{HCl}$  verläuft über zwei Zwischenzustände und einen Übergangszustand, wobei sie eine niedrigere Energie besitzen als die Edukte.

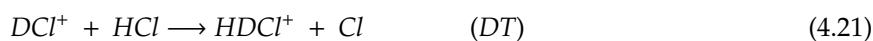
Aber auch diese Rechnungen sind, wie die durchgeführten Experimente, nicht in der Lage zwischen verschiedenen Reaktionspfaden im Reaktionssystem zu unterscheiden. Da wären der Ladungstransfer zu nennen, bei dem Edukte und Produkte identisch sind. Zusätzlich ist es denkbar, dass statt einer Protonenübertragung eine Wasserstoffatomabstraktion stattfindet. Diese beiden Reaktionen würden in dem System ebenfalls die gleichen Produkte liefern.

Zur teilweisen Unterscheidung der Reaktionen fand die Nutzung von  $\text{DCl}$  als Ionisationsgas statt wie in Kapitel 4.4 vorgestellt.

## 4.4 $\text{DCI}^+ + \text{HCl}$ - Reaktionssystem

### 4.4.1 Vorüberlegungen

Nach den Untersuchungen der Selbstreaktion von  $\text{HCl}^+$  mit  $\text{HCl}$  erfolgte die Isotopenmarkierung des Eduktes, um Reaktionen im System voneinander zu unterscheiden können. Mittels der Verwendung des deuterierten Eduktgases ist es möglich im Rahmen des Experiments auch den Ladungstransfer zu beobachten. Dieser wird im Folgenden mit CT für charge-transfer abgekürzt. Zusätzlich zum CT sollte auch der schon betrachtete Protonen- bzw. in diesem System Deuteronentransfer (DT) auftreten.



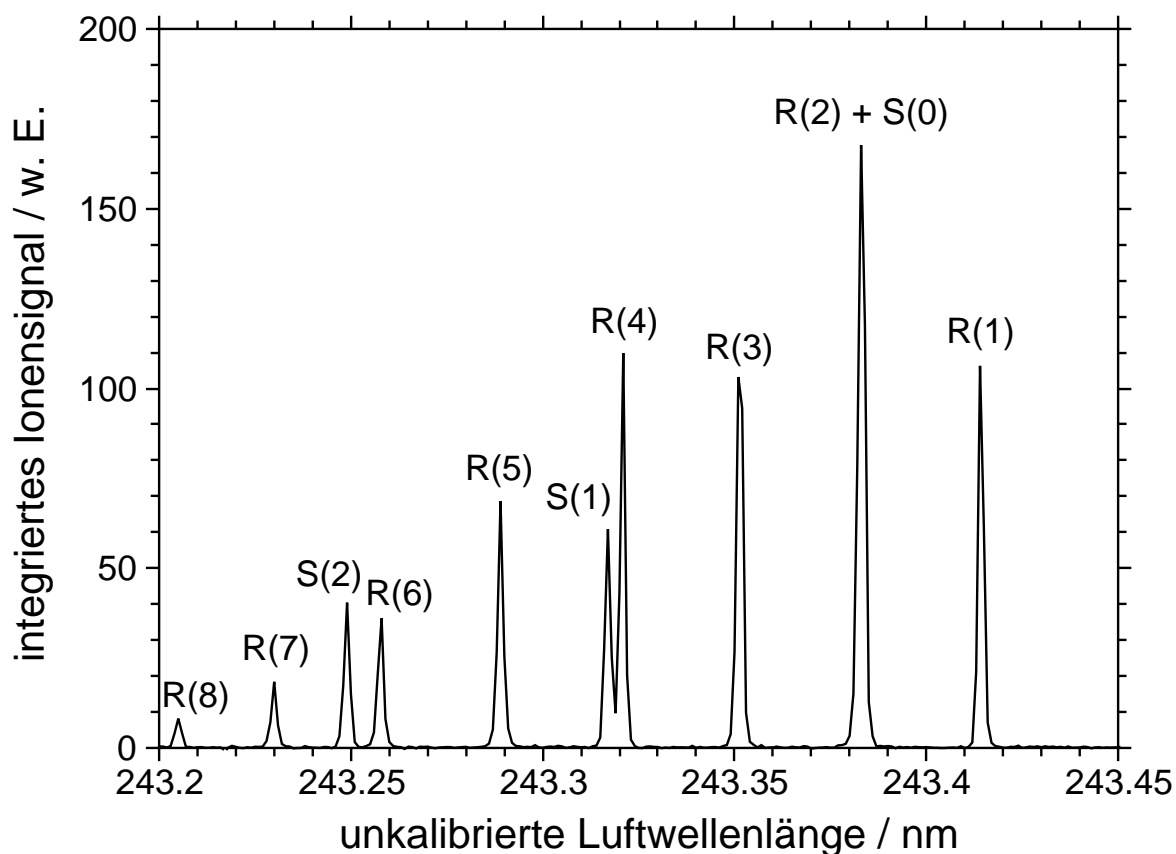
Diese beiden Reaktionen stehen in Konkurrenz zueinander. Daher ist es sehr interessant zu untersuchen, wie sich die Wirkungsquerschnitte der beiden Reaktionen bei Veränderung der beiden Energieparameter verhalten. Eventuell ist es möglich, das Verhältnis zwischen den beiden Reaktionen zu verändern.

Die Berechnung der beiden Reaktionsenthalpien gestaltet sich ein wenig schwieriger, da die Standardbildungsenthalpien von  $\text{HDCI}^+$  nicht bekannt sind. Allerdings sind zahlreiche spektroskopische und theoretische Werte verfügbar. Schon im Jahre 1988 hat Botschwina mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmende Rechnung für  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  durchgeführt<sup>[182]</sup>. Unter der Nutzung z. B. eben jener experimentellen Ergebnisse kann die Standardreaktionsenthalpie der beiden Reaktionen ermittelt werden.



Bei den durchgeführten Rechnungen treten Abweichungen auf, allerdings sind die Energiedifferenzen zwischen der PT- und DT-Reaktion sehr ähnlich. Für CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/tzvpp haben die Rechnungen -425 meV für den Protonentransfer und -433 meV für den Deuteronentransfer ergeben. Die Differenz zwischen der Protonen- und Deuteronen-Reaktion liegt damit bei 8 meV gegenüber den 11 meV aus den

berechneten Daten von Botschwina<sup>[182]</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen geben eine Standardreaktionsenthalpie für den Ladungstransfer von -8 meV an. Die Werte gelten alle für Raumtemperatur. Nach der Betrachtung der Werte ergibt sich, dass auch die beiden theoretisch beobachtbaren DCI-Reaktionen exotherm sind - wobei der Ladungstransfer quasi isotherm ist.



**Abbildung 4.34:** Ausschnitt aus einem gemessenen REMPI-Spektrum für DCI im Bereich der R- und S-Linien.

Die möglichen Pumplinien können im dargestellten Ausschnitt des REMPI-Spektrums (Abbildung 4.34) identifiziert werden. Bis auf die übereinander liegenden Linien R(2) und S(0) sind in diesem Bereich fast alle Linien voneinander basisliniengetreunt. Probleme könnten bei Unterscheidung von der R(4)- und S(1)-Linie auftreten, da die Trennung nicht zu 100% erfolgt. Es kann aber angenommen werden, dass unter dem Maximum der jeweiligen Linie keine signifikanten Anteile der anderen Linie mehr verborgen sind.

Ein Vorteil für die DCI-Messungen gegenüber dem HCl stellt der Fakt dar, dass im REMPI-Spektrum von DCI auch deutlich die R(7)- und R(8)-Linie zu sehen

sind. Die Ionenzenzahlen, die über beide Linien mit dem apparativen Aufbau erzeugt werden können sind ausreichend groß zum Messen, allerdings werden relativ große Schwankungen in den Signalen erwartet. Eine Übersicht der erreichten mittleren Rotationsquantenzahlen und dazugehörigen mittleren Rotationsenergien befindet sich in Tabelle 4.13.

Wie schon bei HCl hat Michel im Rahmen seiner Arbeit die Rotationszustandsbesetzung für die ersten fünf Pumplinien gemessen<sup>[79]</sup>. Wie in Kapitel 3.6.3 erläutert, sind die Werte für R(6) bis R(8) extrapoliert. Deshalb sind auch keine Standardabweichung angegeben.

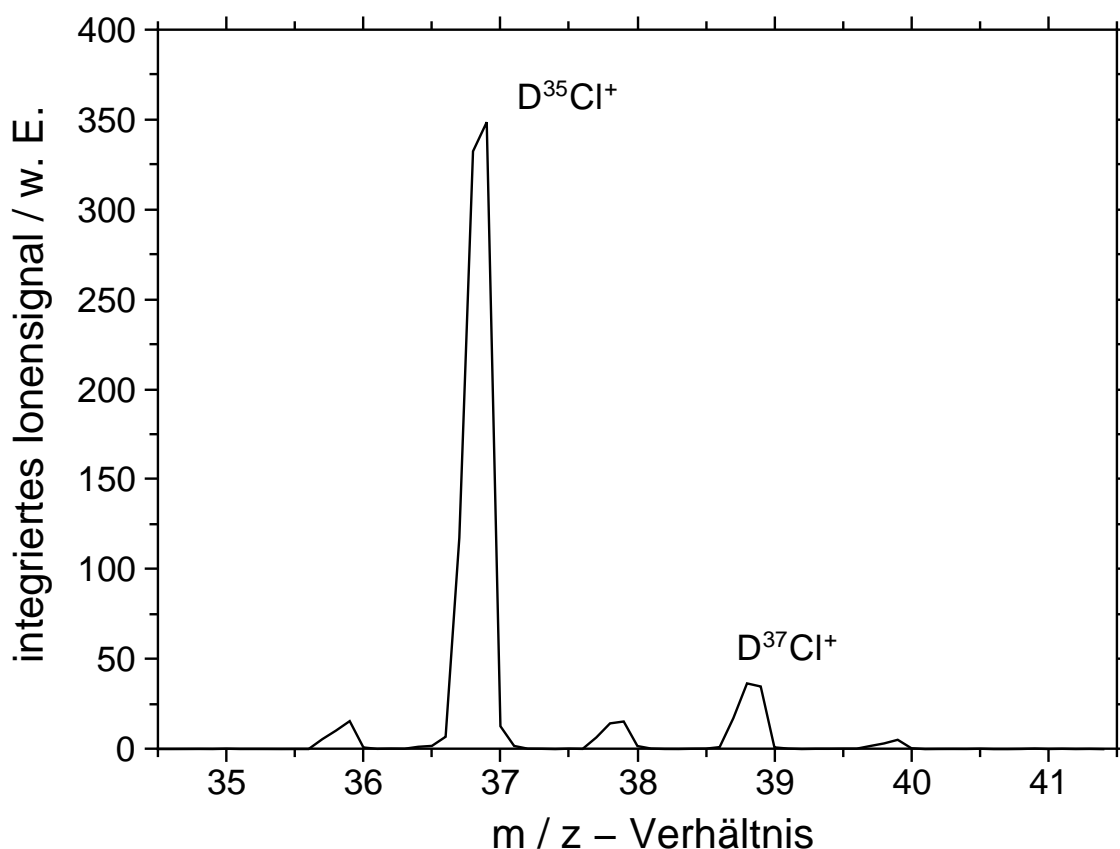
**Tabelle 4.13:** Übersicht der mittleren Rotationsquantenzahlen  $N^+$  und der mittleren Rotationsenergien (in meV) mit Standardabweichungen gemäss ihrer Einheit für  $\text{DCI}^+$ .

Pumplinie	$N^+$	STD	$\langle E_{\text{rot}} \rangle / \text{meV}$	STD / meV
R(1)	0.35	0.57	0.50	0.92
R(2)	0.99	0.87	1.70	1.96
R(3)	2.44	1.23	6.20	5.18
R(4)	3.22	1.12	9.29	5.28
R(5)	4.50	1.01	16.14	6.56
R(6)	5.46	-	23.37	-
R(7)	6.51	-	32.20	-
R(8)	7.57	-	42.45	-

Es fällt auf, dass obwohl das Spektrum zwei Pumplinien mehr enthält, zwar höhere Rotationsquantenzahlen, aber keine höheren mittleren Rotationsenergien realisiert werden können. Dieser Umstand ist damit zu erklären, dass sich die reduzierte Masse in beiden Fällen deutlich unterscheidet und damit auch die Rotationskonstante. Für HCl hat diese einen Wert von  $9.794 \text{ cm}^{-1}$ , bei DCI gilt  $B_0 = 5.062 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[187]</sup>.

#### 4.4.2 Experimentelle Ergebnisse

Den Anfang der experimentellen Ergebnisse stellt die Betrachtung der detektierten Spezies mittels des QMS dar. Ein Ausschnitt eines Massenspektrums ist in Abbildung 4.35 dargestellt.



**Abbildung 4.35:** Abbildung eines Massenscans mit  $\text{DCl}^+$  und  $\text{HCl}$  in der Ionisations- respektive Reaktionszone, beschriftet sind die Peaks der Eduktionen.

Im dargestellten Spektrum sind fünf deutliche Peaks zu erkennen, wobei teilweise auch noch ein sechster Peak bei etwa  $m/z = 35$  auftritt. Dieser Peak scheint von der Laserenergie, sowie anderen externen Faktoren (Pumplinie, kinetische Energie) abzuhängen. An dieser Stelle sei noch mal darauf hingewiesen, dass es für die Versuche im Rahmen dieses Projekts nicht notwendig ist das Massenspektrometer exakt zu kalibrieren.

In Tabelle 4.14 sind die gefundenen Peaks mit ihren möglichen Spezies aufgeführt. Dabei sind Spezies, die auf verschiedenen Wegen entstehen können fett gedruckt, da sie bei der Auswertung besonders beachtet werden müssen.



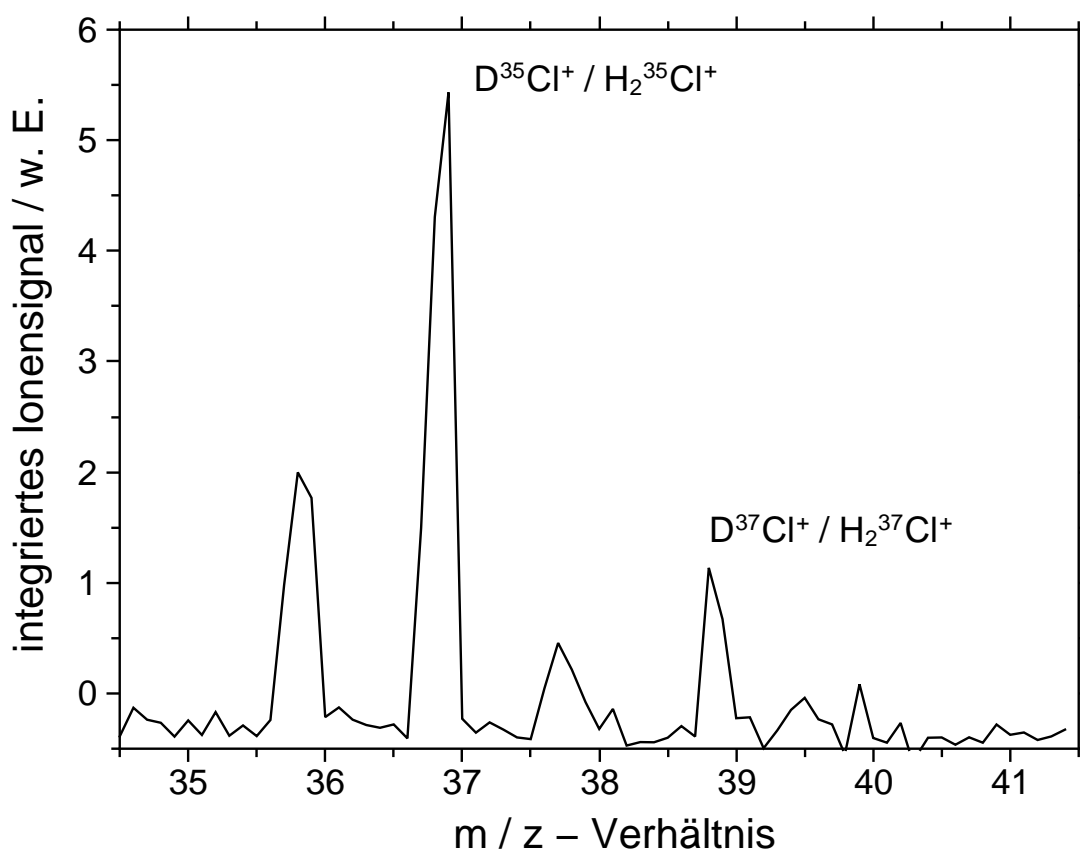
**Tabelle 4.14:** Übersicht der beobachteten Ionenspezies mit / ohne DCl-Gas in der Ionisationskammer.

m/z-Verhältnis	Spezies mit DCl	Spezies ohne DCl
35	$^{35}\text{Cl}^+$	$^{35}\text{Cl}^+$
36	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$	$\text{H}^{35}\text{Cl}^+$
37	$\text{D}^{35}\text{Cl}^+; \text{H}_2^{35}\text{Cl}^+; ^{37}\text{Cl}^+$	$\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+; ^{37}\text{Cl}^+$
38	$\text{HD}^{35}\text{Cl}^+; \text{H}^{37}\text{Cl}^+$	$\text{H}^{37}\text{Cl}^+$
39	$\text{D}^{37}\text{Cl}^+; \text{H}_2^{37}\text{Cl}^+; \text{D}_2^{35}\text{Cl}^+$	$\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$
40	$\text{HD}^{37}\text{Cl}^+$	-
theoretisch: 41	$\text{D}_2^{37}\text{Cl}^+$	-

Auch in diesem Reaktionssystem findet nur in einem sehr geringen Umfang die Detektion der Dissoziation von  $\text{H}/\text{DCl}^+$  zu den Produkten  $\text{H}/\text{D}$  und  $\text{Cl}^+$  statt.

Da die Diffusion von  $\text{HCl}$  aus der Reaktionszone trotz Druckstufe in die Ionisationskammer möglich ist, erfolgte die Aufnahme eines Massenscans ohne DCl-Gas in der Ionisationszone. Dadurch wird gegebenenfalls auch die Diffusion der  $\text{HCl}$ -Moleküle in die Ionisationszone zusätzlich begünstigt (neben dem Konzentrationsgradienten auch noch ein größerer Druckgradient).

Weiterhin sind die REMPI-Linien von  $\text{HCl}$  und  $\text{DCl}$  für den Übergang zwar verschiedene, aber es kommt zur Überlagerung unterschiedlicher Linien. Eine Folge ist, dass direkt in der Ionisationskammer durch die Laserpulse  $\text{HCl}^+$  erzeugt wird. Um die Auswertung bezüglich der Wirkungsquerschnitte nicht zu kompromittieren, muss dieser Anteil der Ionen von der Gesamtionenanzahl des entsprechenden m/z-Verhältnisses abgezogen werden.



**Abbildung 4.36:** Abbildung eines Massenscans mit ausschließlich  $\text{HCl}$  in der Reaktionszone, beschriftet sind die Peaks von  $\text{DCI}^+$  bzw. respektive  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ .

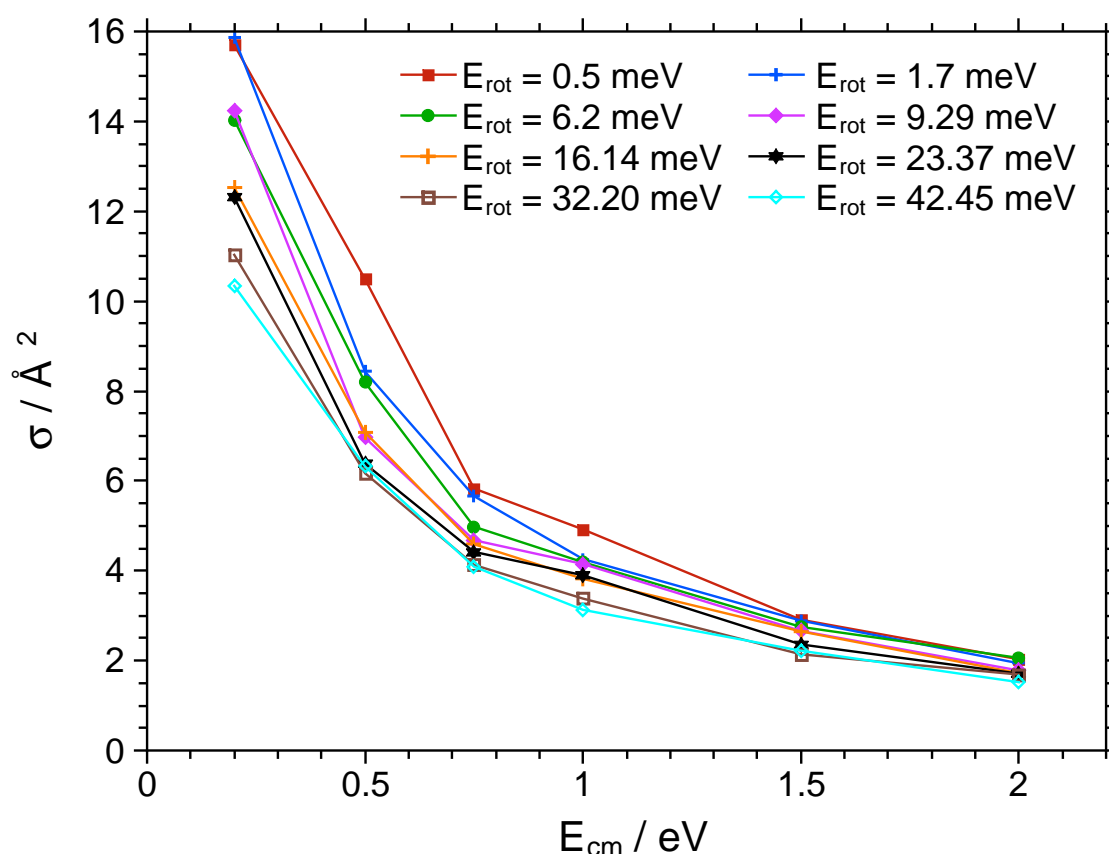
Graph 4.36 zeigt, dass auf der R(1)-Linie kaum Ionisation von  $\text{HCl}$  stattfindet (Vergleiche mit Graph 4.35 : 350 gegen 5.5). Des Weiteren zeigt das Massenspektrum aber kaum Anzeichen von  $\text{HCl}^+$ , sondern nur die Reaktionsprodukte. Bei den geringen Massensignalintensitäten sollten bezüglich dieser Beobachtung keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden, da die (relativen) Signalintensitäten auch von der REMPI-Linie abhängig sind. Im Spektrum ist auch ein deutliches Rauschen der Grundlinie zu erkennen, das vermutlich vom Verstärker des noch nicht veränderten Aufbaus stammt. Wichtig ist auf jeden Fall die Erkenntnis, dass die Messungen auch ohne  $\text{DCI}$  in der Ionisationskammer notwendig sind.

Bei Betrachtung der unterschiedlichen Spezies fällt auf, dass manche mehr und manche weniger wahrscheinlich in ihrer Entstehung sind. So dürfte z. B.  $\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$  nur durch direkt ionisiertes  $\text{HCl}$  gebildet und durch die „Blindmessung“ erfasst werden. Gleiches gilt natürlich für die Spezies mit dem schwereren Isotop des Chlors.

Trotzdem sind noch nicht alle Spezies klar voneinander trennbar, weshalb eine Annahme gemacht wird: Für das  $^{37}\text{Cl}^+$ -Signal gilt in erster Näherung das natürliche

Isotopenverhältnis. Diese Annahme birgt einen gewissen Fehler, da die Messwellenlänge über das REMPI-Spektrum des  $D^{35}Cl$ s ausgewählt wird. Dadurch ist die Anzahl der ionisierten  $H/D^{37}Cl^+$  etwas geringer sein als durch das natürliche Isotopenverhältnis zu erwarten wäre. Dieser Fehler könnte rein theoretisch durch iteratives Bearbeiten aller Messsignale verhindert werden. Da das  $^{35}Cl^+$ -Signal aber im Verhältnis zu dem Signal auf der 37er Masse so klein ist, haben die Schwankungen bei der Signalerfassung einen größeren Einfluss auf den Messwert. Der Mehraufwand durch das iterative Auswerten ist hingegen nicht lohnenswert.

Mit dieser Annahme und diesem Vorgehen (Messung mit und ohne DCl) ist es möglich, die Intensitäten der entsprechenden Spezies nebeneinander zu bestimmen und die Wirkungsquerschnitte zu berechnen. In der ersten Darstellung der Ergebnisse soll auch in diesem Kapitel die Stoßenergieabhängigkeit der beiden Reaktionen im Fokus stehen.



**Abbildung 4.37:** Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen die  $E_{cm}$  für die DT-Reaktion<sup>[185]</sup>.

Den Anfang stellt die Deuteronübertragungsreaktion auf Grund ihrer schematischen Ähnlichkeit zu dem schon besprochenen Protonentransfer dar. Beide Reaktionen sind in gleichem Maße exotherm und es wird jeweils eine positive Ladung übertragen.

Gemäß der Erwartungen sinkt der Wirkungsquerschnitt der DT-Reaktion ebenfalls mit steigender Stoßenergie, siehe Abbildung 4.37.

Das Absinken der Werte für  $\sigma$  scheint auch auf den ersten Blick vergleichbar deutlich zu sein. Ein Blick auf die Zahlen zeigt, dass der größte Wert für  $E_{\text{cm}} = 0.2$  eV und  $E_{\text{rot}} = 0.5$  meV gemessen wurde. Dieser beträgt  $15.7 \text{ \AA}^2$ . Bei der gleichen Rotationsanregung, aber höchstem vermessenen Wert der Translationsenergie fällt der Wirkungsquerschnitt auf  $\sigma = 2.03 \text{ \AA}^2$ . Dies entspricht einer Reduzierung von  $\sigma$  um 85% (Vergleich PT 87%)<sup>[185]</sup>. In Bezug auf die Rotationsenergieabhängigkeit ist es schwierig einen genauen Trend aus der Darstellung zu erkennen, da die Kurven zu dicht bei einander liegen. Dies spricht dafür, dass absolut betrachtet die Translationsenergie einen größeren Einfluss hat. Allerdings ist es für die Translationsenergie auch wieder ein größerer Bereich abgedeckt worden.

Den Betrachtungen aus dieser Darstellung zufolge, verhalten sich die Protonen- und Deuteronübertragung quasi identisch in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Stoßenergie.

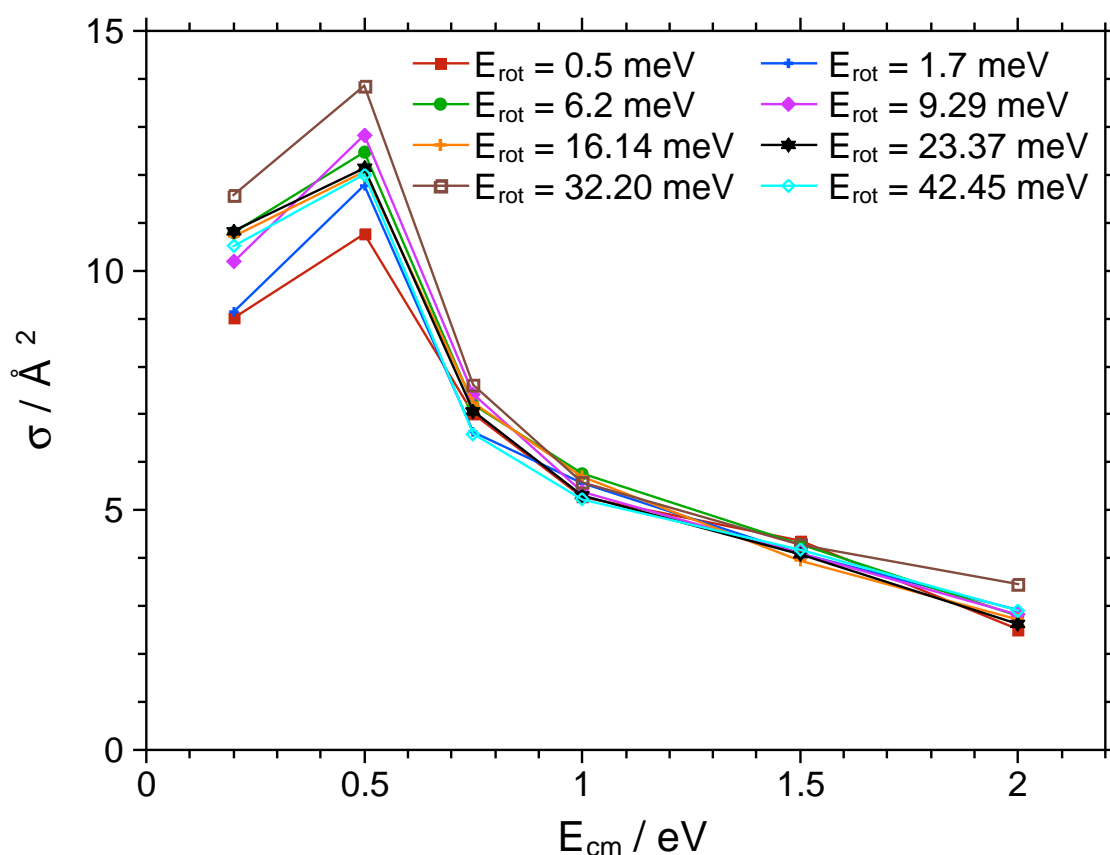


Abbildung 4.38: Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen die  $E_{\text{cm}}$  für die CT-Reaktion.

Im Vergleich zu der DT-Reaktion erfolgt nun die Betrachtung der Ladungstransferreaktion in Abbildung 4.38.

Die beiden Reaktionen unterscheiden sich sehr deutlich voneinander, obwohl sie beide für einen Großteil des Verlaufes sinkende Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Stoßenergie zeigen. Die Ladungstransferreaktion besitzt ein Maximum der Wirkungsquerschnitte in der Nähe von einer Kollisionsenergie mit dem Wert 0.5 eV. Der genaue Punkt des Maximums lässt sich aus den Messungen nicht bestimmen, aber für  $E_{cm} = 0.5$  eV wurden die größten Werte gemessen. Der Kurvenverlauf suggeriert aber, dass das Maximum möglicherweise bei  $E_{cm}$ -Werten kleiner als 0.5 eV liegt.

Die Werte für die niedrigste Stoßenergie sind in Relation zu der PT-/DT-Reaktion mit maximal  $10.76 \text{ \AA}^2$  deutlich niedriger. Allerdings fällt der Wirkungsquerschnitt bis zur höchsten Stoßenergie nicht so stark ab, was allerdings auch durch das Maximum begründet werden kann. Jedenfalls beträgt der Wirkungsquerschnitt  $2.52 \text{ \AA}^2$  für  $E_{cm} = 2.0$  eV. Damit entspricht der Abfall rund 77% (im Vergleich zu PT 87% und DT 85%)<sup>[185]</sup>.

Es wäre möglich, dass die geringen Wirkungsquerschnitte bei  $E_{cm} = 0.2$  eV auch einen Messartefakt darstellen. Dieser könnte dadurch entstehen, dass die via CT gebildeten  $\text{HCl}^+$  zu wenig Beschleunigung Richtung Detektor erfahren und deswegen nicht erfasst werden können. Da beim Ladungstransfer lediglich ein Elektron übertragen wird, welches ohne einen Stoß der beiden Teilchen möglich ist, kann kein ausreichender Impulsübertragung auf das neue Ion gewährleistet werden.

Dieses Problem müsste in weiteren Experimenten noch untersucht werden. Dabei wäre es möglich die Messzeit für die Spezies deutlich zu verlängern - gerade mit dem neuen Aufbau (kein Rauschen) erscheint es möglich. Alternativ besteht die Option die kinetische Energie der entstehenden Teilchen zu bestimmen. Ebenso könnte eine Veränderung der Apparatur zu einer kurzen „Stoßzelle“ die Möglichkeit geben, gebildete Ionen durch ein äußeres Feld nach der Reaktion zu extrahieren.

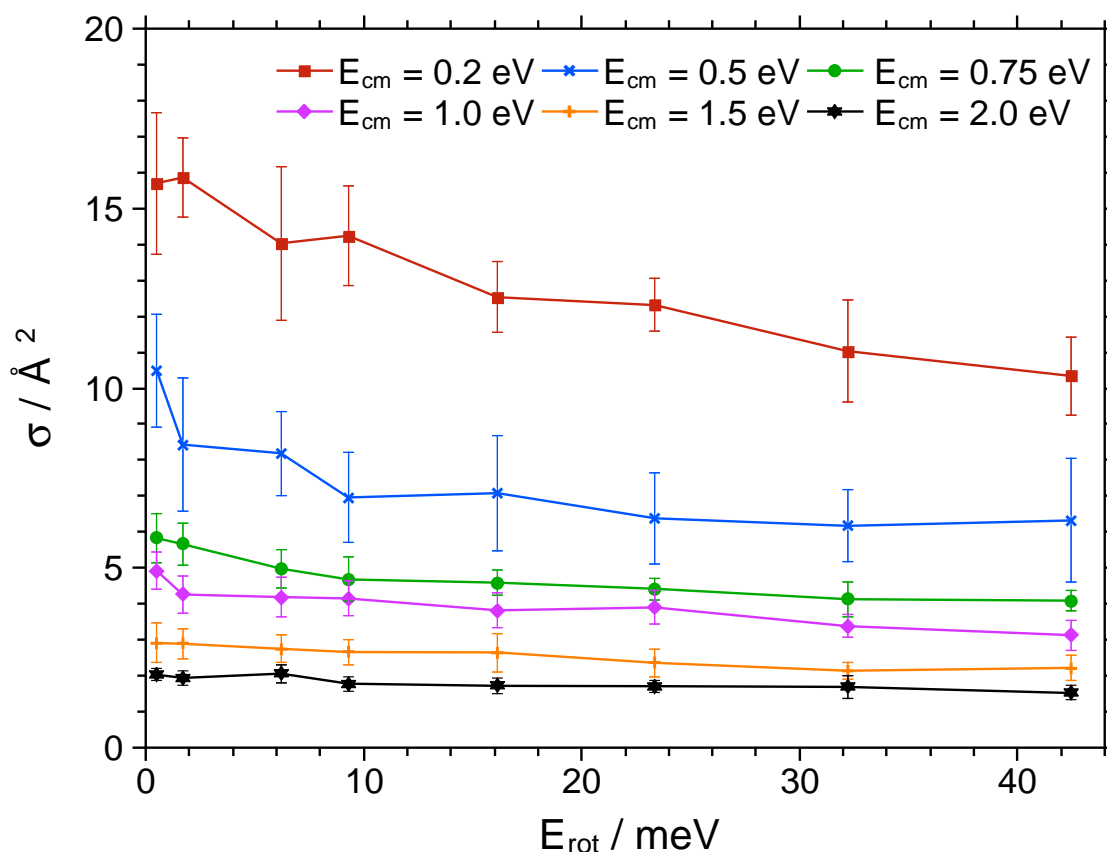


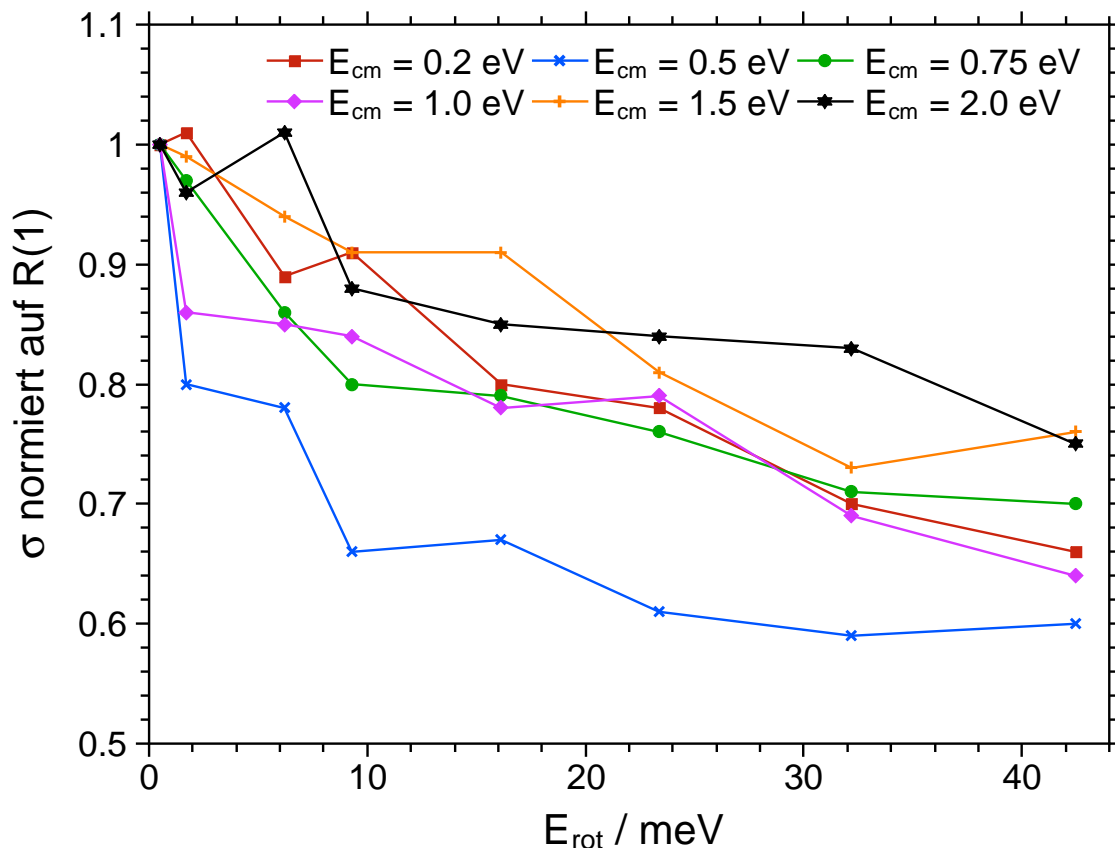
Abbildung 4.39: Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{\text{rot}}$  für die DT-Reaktion.

Auf Grund des unterschiedlichen Verlaufs der Stoßenergieabhängigkeit der beiden Reaktionen sollte es möglich sein, das Produktverhältnis zu verschieben. Eine grafische Auftragung ist im weiteren Verlauf des Kapitels abgedruckt, nachdem die Besprechung der DT- und CT-Reaktion mit der Fokussierung auf die Rotationsenergie erfolgt ist. Diese könnte einen weiteren wichtigen Faktor bei der Veränderung des Produktverhältnisses sein.

Bei der Betrachtung der Wirkungsquerschnitte gegen die mittlere Rotationsenergie der Deutrontransferreaktion in Abbildung 4.39 sind wieder deutliche Gemeinsamkeiten mit der PT-Reaktion zu erkennen. Dazu zählt die klare Trennung der einzelnen Kurven, die auch einen klaren Trend bezüglich der kinetischen Energie zeigen. Messpunkte kleiner Stoßenergie besitzen große Werte für  $\sigma$ , große Energie kleine Wirkungsquerschnitte. Weiterhin ist das nahezu monotone Absinken der Wirkungsquerschnitte bei Zunahme der Energie zu nennen.

Die gelegentlichen kleinen Anstiege des Wirkungsquerschnitts bei Erhöhung der Rotationsanregung befinden sich alle im Bereich der messbedingten Unsicherheiten. Keiner

dieser Anstiege ist so signifikant, dass er eine explizite Betrachtung rechtfertigen würde.



**Abbildung 4.40:** Auftragung des auf  $R(1)$  normierten Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{rot}$  für die DT-Reaktion<sup>[185]</sup>.

Die Messpunkte scheinen besonders im Vergleich zu dem PT eher auf einer Geraden zu liegen. Des Weiteren fehlen klare Anzeichen für ein Minimum, was die Wirkungsquerschnitte betrifft. Diese beiden Tatsachen legen nahe, dass es trotz vieler Gemeinsamkeiten auf jeden Fall auch Unterschiede zwischen beiden Reaktionen gibt. Beim Blick auf die normierten Wirkungsquerschnitte und ihrer Rotationsabhängigkeit in Darstellung 4.40 wird deutlich, dass die Abnahme von  $\sigma$  zwischen 24% und 34% liegt. Im Vergleich dazu liegen die Werte bei der PT-Reaktion zwischen 14% und 32%. Die Prozentzahlen beziehen sich auf den jeweils kleinsten Wert bei einer Stoßenergie gegenüber dem Wert auf  $R(1)$ . Es gilt zu beachten, dass bei der Deuteronenübertragung der vermessene Rotationsenergiebereich signifikant kleiner ist.

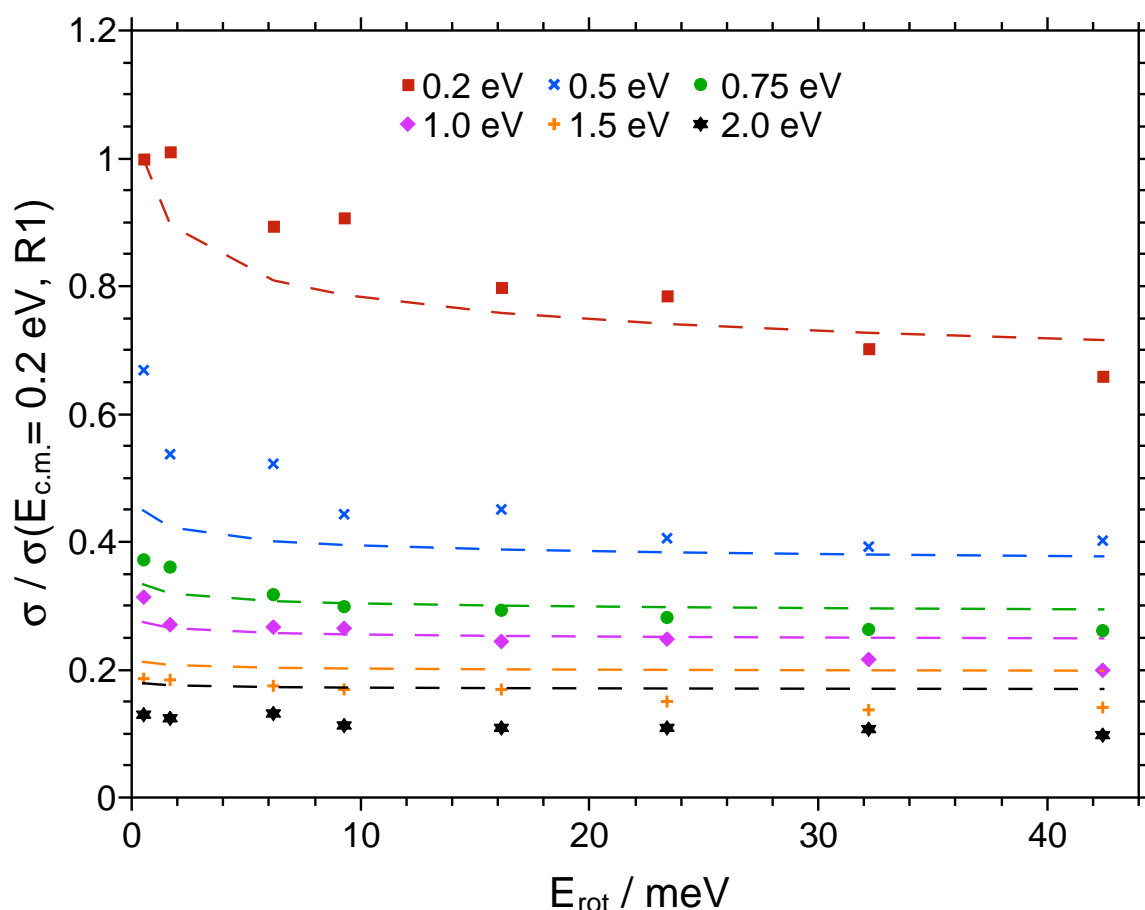
Der Rotationseffekt ist gemessen an der Variation des Energiebetrags eine effektivere Beeinflussung von  $\sigma$  als er mit der Translationsenergie erreichbar war.

Des Weiteren kann auf das stärkere linearere Verhalten der Kurven eingegangen

werden. Für  $E_{cm} = 2.0$  eV scheint es am ehesten zu stimmen, während die Beschreibung der anderen Kurven eher durch eine asymptotische Annäherung erfolgen kann. Es ist aber nicht so ausgeprägt wie bei dem PT (siehe Abbildung 4.24). Dieses Verhalten würde ebenfalls ein mögliches Minimum im weiteren Kurvenverlauf nahe legen, allerdings ist das Auftreten eines Minimums spekulativ.

Die Vermutung für ein Minimum bei höheren mittleren Rotationsenergien basiert auf der Ähnlichkeit zu der PT-Reaktion, wie das teilweise scheinbar asymptotische Verhalten andeutet.

Analog zur PT-Reaktion soll auf anhand dieser Auftragung ein Vergleich zu der parametrisierten ADO-Theorie von Su<sup>[40]</sup> stattfinden. Die Daten sind in Abbildung 4.41 dargestellt.



**Abbildung 4.41:** Auftragung des auf  $R(1)$  bei  $E_{cm} = 0.2$  eV normierten Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{rot}$  für die DT-Reaktion, wobei die gestrichelten Linien die Werte nach der parametrisierten ADO-Theorie von Su<sup>[40]</sup> repräsentieren.



Für dieses Reaktionssystem ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die PT-Reaktion. Die absoluten Wirkungsquerschnitte der Theorien sind deutlich größer, als die gemessenen, aber die relative Veränderung ist ähnlich. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist für diese Reaktion etwas höher, da in den gemessenen Werten kein Minimum auftritt.

Besonders die Entwicklung von  $\sigma$  mit steigender Rotationsanregung zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Energieabstände bei Zunahme der Stoßenergie sind in der Theorie hingegen kleiner, als im Experiment. Dieses Verhalten hat sich auch schon bei der Betrachtung der PT-Reaktion in Abbildung 4.25 gezeigt.

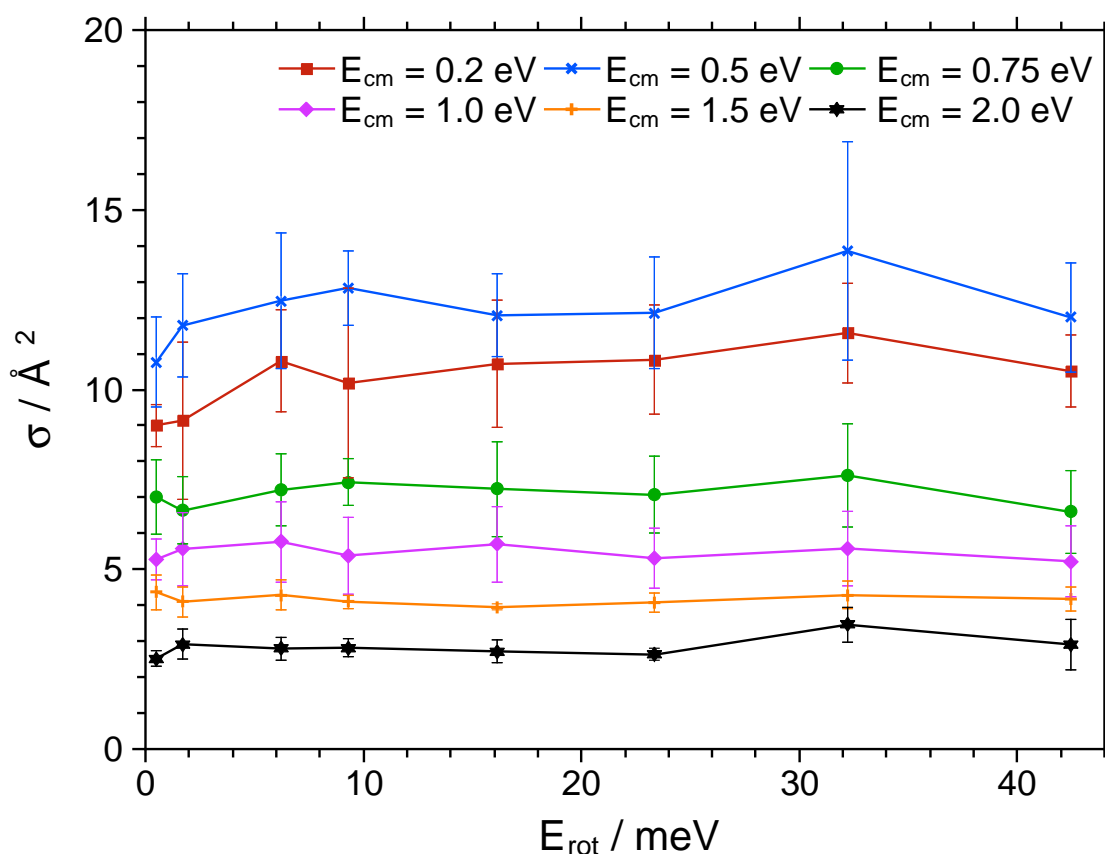


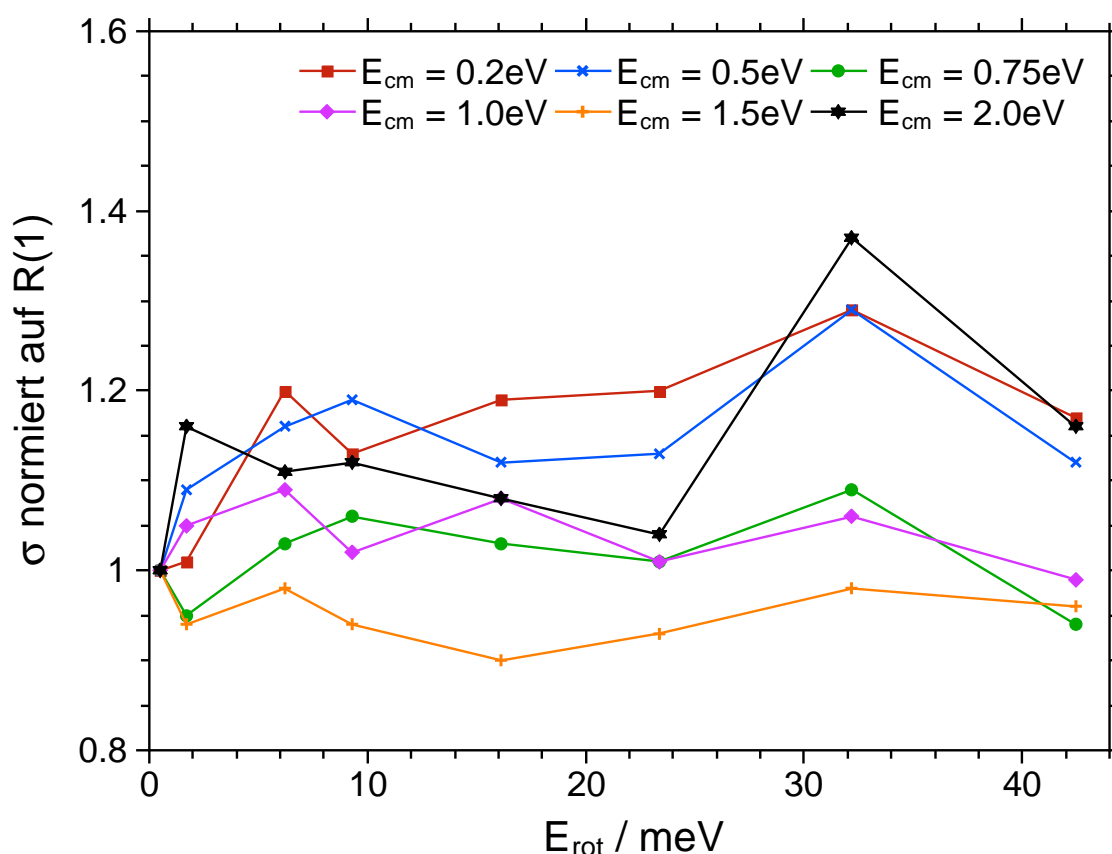
Abbildung 4.42: Auftragung des Wirkungsquerschnitts gegen die mittlere  $E_{rot}$  für die CT-Reaktion.

Bei der Betrachtung der normierten experimentellen Wirkungsquerschnitte der Ladungstransferreaktion gegen die mittlere Rotationsanregung ändert sich das Bild grundlegend im Vergleich zu den beiden anderen Reaktionen. Die einzelnen Kurven in Abbildung 4.42 deuten eher einen Anstieg des Wirkungsquerschnittes mit steigender Rotationsenergie an, als ein Sinken, wobei unverändert die treffendste Beschreibung zu sein scheint.

In diesem System ist die Lage der Kurven wohl ebenfalls durch die Stoßenergie definiert. Dieses Verhalten konnte auch bei den anderen beiden Reaktionen betrachtet werden und spricht dafür, dass es Ähnlichkeiten bei der Abhängigkeit von  $E_{\text{cm}}$  gibt.

Eine weitere Auffälligkeit ist auch, dass die Standardabweichung für die siebte Pumplinie (R(7)) häufig größer ist, als der achten Linie (R(8)). Das ist deshalb überraschend, weil die Ionensignale, die mittels der R(8)-Linie erzeugt werden, kleiner sind und dadurch messbedingte Schwankungen zu stärkeren Unterschieden führen sollten.

Das sagt aber noch nicht viel über die Effektivität der Beeinflussung des Wirkungsquerschnittes aus. Auch für diese Reaktion ist deshalb der Blick auf die normierten Wirkungsquerschnitte in Abbildung 4.43 von Vorteil. Die Normierung findet auf das  $\sigma$  der jeweiligen niedrigsten, gemessenen mittleren Rotationsenergie (R(1), 0.5 meV) einer Stoßenergie statt. Dadurch wird besonders der Einfluss der Rotationsanregung bei höheren Stoßenergien einfacher zu erkennen.



**Abbildung 4.43:** Auftragung des auf R(1) normierten Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{\text{rot}}$  für die CT-Reaktion<sup>[185]</sup>.

Als erstes fällt in der Abbildung 4.43 auf, dass zahlreiche Kreuzungspunkte zwischen den verschiedenen Kurven auftreten. Die Kurven scheinen keinen festen Regelmäßigkeiten zu folgen, was eine Unabhängigkeit von der Rotationsenergie nahelegt.

Spätestens ab R(7) scheinen sich die Kurven auch in zwei Gruppen zu je drei Stoßenergien aufzutrennen. Allerdings gehören dabei die mittleren Energien von  $E_{cm} = 0.75$  eV bis  $E_{cm} = 1.5$  eV zu einer Gruppe und die restlichen zur zweiten.

Die obere Gruppe an Kurven liegt bei der höchsten Rotationsenergie etwa 12% bis 17% über dem  $\sigma$  von R(1), während die anderen drei Kurven zwischen 1% bis 6% niedriger als auf R(1) sind. Falls eine Abhängigkeit von der Rotationsanregung existiert, dann eher ein leichter Anstieg mit steigender Rotationsenergie.

Ein Fakt für die Unabhängigkeit von der Rotationsanregung ist, dass die beiden höchsten und die niedrigste Stoßenergie in der normierten Darstellung nah beieinander liegen.

Eine kleine Auffälligkeit stellt R(7) dar, da an dieser Position alle sechs Linien ein lokales Maximum der Wirkungsquerschnitte besitzen.

Bei der Betrachtung aller Kurven scheint die Unabhängigkeit von der Rotationsanregung die zutreffendste Interpretation der Daten zu sein. Dafür spricht die fehlenden Systematik in den Kurven. Der durchschnittliche kleine Anstieg ist vom Wert her geringer als die experimentelle Unsicherheit und somit nicht signifikant.

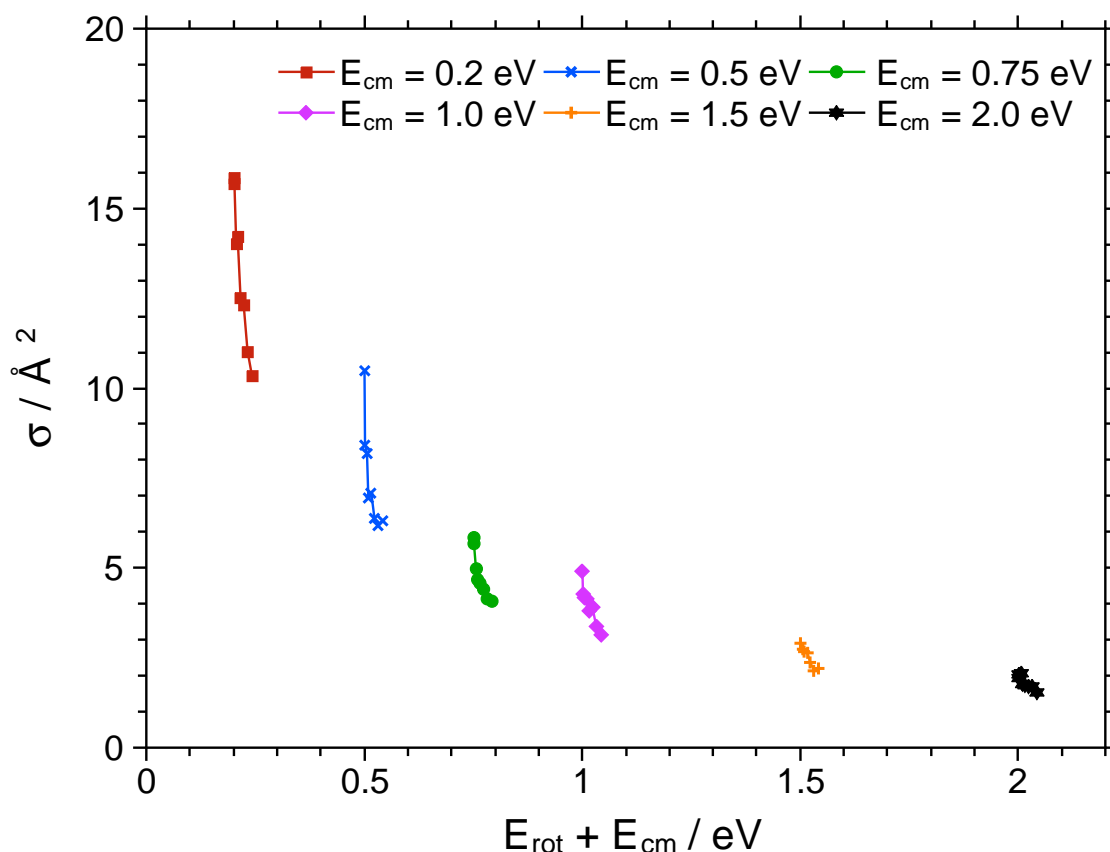


Abbildung 4.44: Auftragung des Wirkungsquerschnittes gegen die mittlere  $E_{\text{tot}}$  für die DT-Reaktion

Im Anschluss sollen analog zum vorherigen Reaktionssystem die Wirkungsquerschnitte gegen die Summe der Rotations- und Translationsenergie aufgetragen werden (siehe Abbildung 4.44). Aus der Auftragung der  $\sigma$  des DT gegen die Summe beider Energien ist deutlich die größere absolute Veränderung des Wirkungsquerschnittes mit der Translationsenergie, als der Rotationsenergie hervor. Relativ zum Betrag der Energieänderung besitzt die Rotationsanregung den stärkeren Einfluss. Auch die Mikrostruktur der Kurven (sinken von  $\sigma$  bei einer Stoßenergie) ist auch bei den kleinen Stoßenergien sehr gut zu erkennen.

Zusätzlich besitzt die Auftragung eine Ähnlichkeit zur Vorhersage der Langevin-Theorie (exponentiellen Abfallens des Wirkungsquerschnittes bei zunehmender Energie). Allerdings ist in der Lagevintheorie die Mikrostruktur nicht beschrieben.

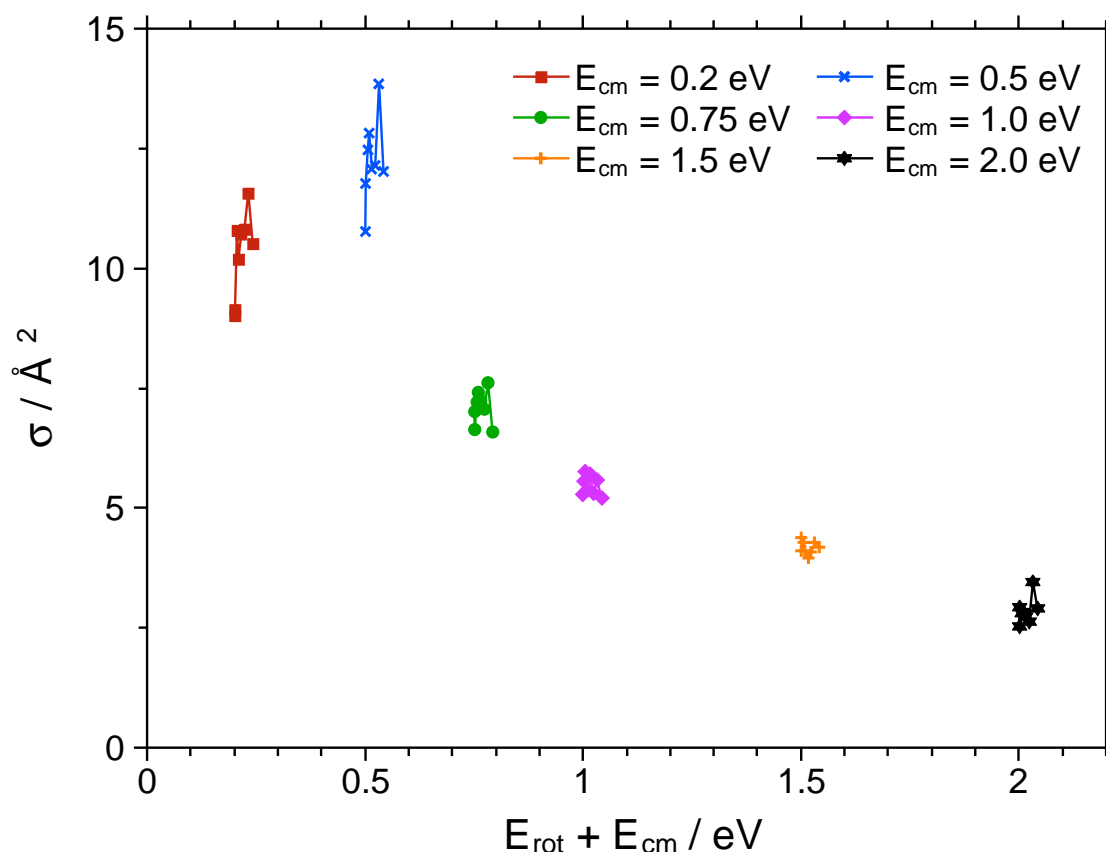
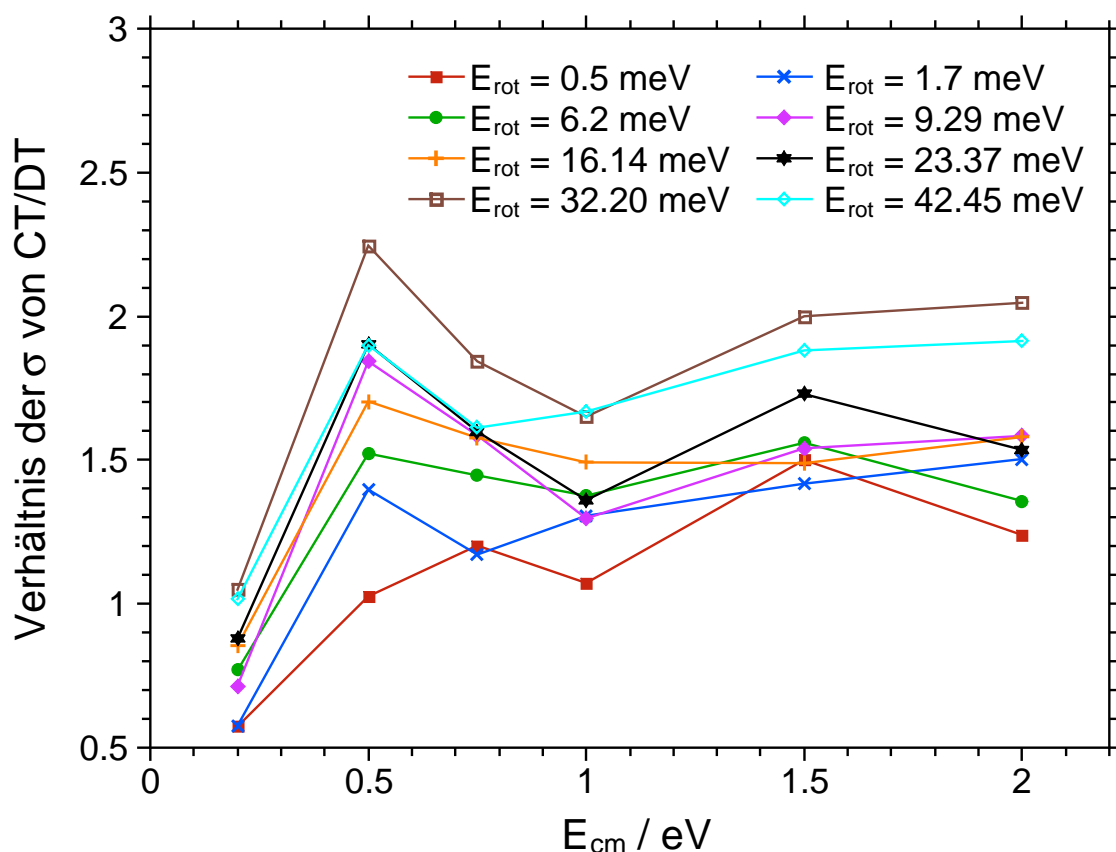


Abbildung 4.45: Auftragung des Wirkungsquerschnitts gegen die mittlere  $E_{\text{tot}}$  für die CT-Reaktion.

In Abbildung 4.45 wiederum ist sehr gut das Maximum des Wirkungsquerschnittes bei einer höheren Gesamtenergie für den CT zu erkennen. Diese Tatsache suggeriert eine Art Aktivierungsbarriere der Reaktion. Ein solches Verhalten ist bei Ionen-Molekül-Reaktionen aber äußerst selten und meines Wissens noch nicht für eine Ladungstransfer-Reaktion in der Literatur dokumentiert<sup>[185]</sup>.

Zusätzlich ist keine klare Feinstruktur bei einer spezifischen Stoßenergie zu erkennen. Besonders bei den drei Stoßenergien von 0.75 bis 1.5 eV. Das ist ein weiteres anschauliches Argument für die Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Rotationsanregung.



**Abbildung 4.46:** Auftragung des Quotienten der Wirkungsquerschnitte von CT durch DT gegen die Stoßenergie.

In Abbildung 4.46 sind die Quotienten der Wirkungsquerschnitte der beiden Konkurrenzreaktionen abgebildet. Aus dieser Auftragung kann abgelesen werden unter welchen Bedingungen welche der beiden Konkurrenzreaktionen dominiert. Diese Tatsache ist besonders für die Präparation von den Produktionen interessant, wobei die Herstellung von  $\text{HCl}^+$ -Ionen deutlich einfacher möglich ist (z. B. direkte Ionisation von  $\text{HCl}$  statt CT).

Aus dem Graphen geht hervor, dass durch die geeignete Wahl der Parameter das Ausbeuteverhältnis von 0.58 bis zu 2.25 verändert werden kann. Dabei sind die beiden Grenzwerte des Ausbeuteverhältnisses bei kleinen Stoßenergien, aber sehr unterschiedlichen Rotationsanregungen. Allgemein zeigt sich in der Darstellung auch, dass es mehr Kombinationen der experimentellen Parameter im Rahmen dieser Arbeit gab, bei denen der Ladungstransfer dominiert.

Diese Tatsache hat sich durch das etwas langsamere Abfallen des Wirkungsquerschnittes mit ansteigender Translationsenergie beim Ladungstransfer angedeutet. Genauso ist es wenig verwunderlich, dass der größte Überschuss für die Ladungstransferreak-

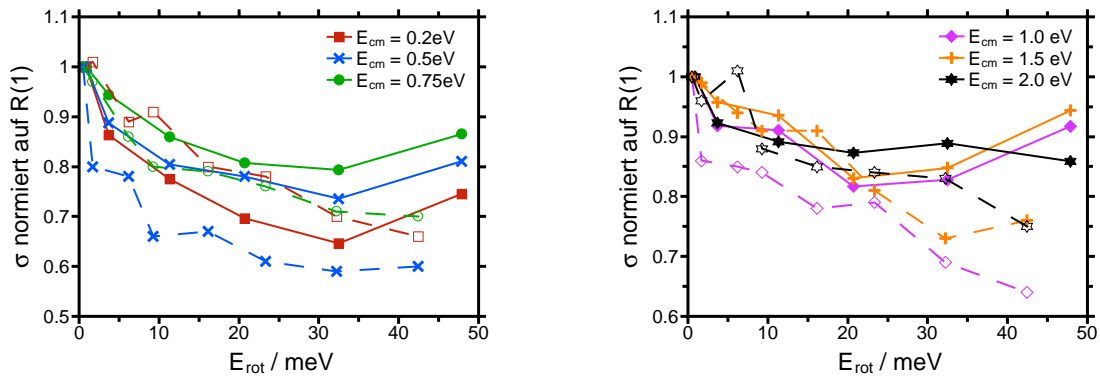
tion bei dem Maximum der CT-Reaktion in Bezug auf die  $E_{cm}$  ist. An diesem Punkt ist der Wirkungsquerschnitt für die DT-Reaktion bereits gesunken, während die Werte für den CT erst ihren Maximalwert erreichen.

Dadurch können die beiden extremen Produktverhältnisse auch mit relativ großen Wirkungsquerschnitten realisiert werden.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese Interpretation der Daten darauf basiert, dass die Werte für die niedrigste  $E_{cm}$ -Energie kein Messartefakt sind.

Eine Frage, die durch den Vergleich der PT- und DT-Reaktion betrachtet werden soll, ist die Abhängigkeit des Rotationseffekts. Es sind mehrere Optionen möglich. Eine davon wäre, dass die Rotationsenergie entscheidend für die Veränderung des Wirkungsquerschnittes ist. Als zweite treibende Kraft für den Rotationseffekt kommt auch die Rotationsquantenzahl in Frage.

Bei der Auswertung der entsprechenden Messdaten bietet es sich an, die Messkurven nebeneinander gegen beide Größen aufzutragen.

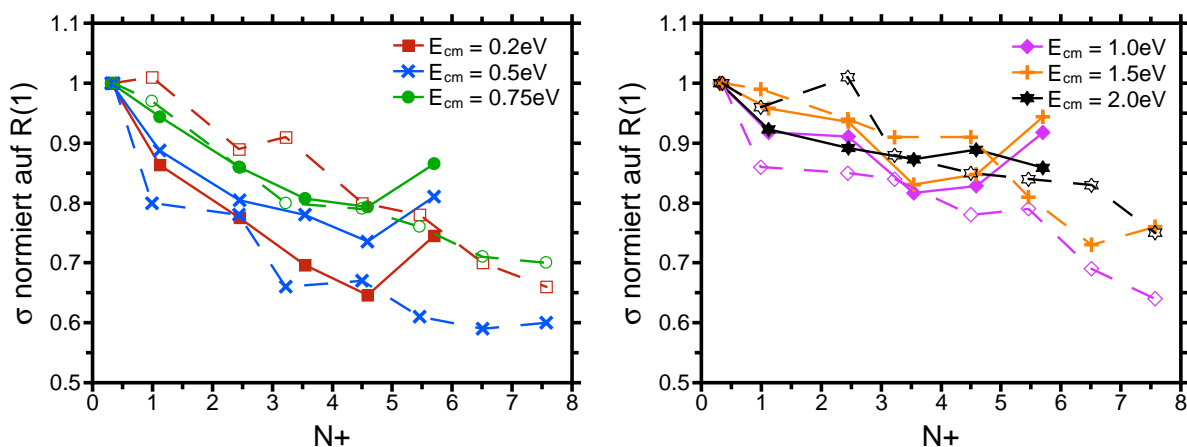


**Abbildung 4.47:** Normierte Wirkungsquerschnitte der PT- und DT-Reaktion gegen die mittlere Rotationsenergie, durchgezogene Linien: PT-Reaktion, gestrichelte Linien: DT-Reaktion.

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit, wurde die Auftragung in zwei Graphen in Abbildung 4.47 gewählt. In der linken Darstellung sind die drei niedrigen Stoßenergien abgebildet und rechts die drei hohen. In beiden Graphen repräsentieren die durchgezogenen Linien mit den vollen Symbolen die Protonenübertragung und demzufolge die gestrichelten Linien mit den offenen Symbolen die Reaktion der deuterierten Spezies.

In der nachfolgenden Abbildung 4.48 erfolgt die Darstellung gegen die Rotations-

quantenzahl. Danach können diese Auftragungen miteinander verglichen werden.



**Abbildung 4.48:** Normierte Wirkungsquerschnitte der PT- und DT-Reaktion gegen die mittlere Rotationsquantenzahl, durchgezogene Linien: PT-Reaktion, gestrichelte Linien: DT-Reaktion.

Bereits in den Arbeiten von Franziska Unger<sup>[103]</sup> und Lisa Paetow<sup>[76]</sup> fand ein ähnlicher Vergleich der  $\text{HBr}^+ + \text{CO}_2^-$  und  $\text{DBr}^+ + \text{CO}_2^-$ -Reaktion statt. Das damals untersuchte Reaktionssystem zeigte eine Übereinstimmung der Kurven bei der Auftragung gegen die mittlere Rotationsenergie. Sobald allerdings die gleichen Daten gegen die Drehimpulsquantenzahlen dargestellt wurden, gab es einen Unterschied in den Kurvenverläufen.

In der Betrachtung der aktuellen Daten fällt auf, dass in keiner Darstellung die Kurven der beiden verschiedenen Reaktionen bei einer Stoßenergie identisch verlaufen.

Beim Vergleich der Übereinstimmung von PT- und DT-Reaktionen bei den einzelnen Stoßenergien können unterschiedliche Trends erkannt werden. Bei den  $E_{cm}$ -Werten von 0.2 eV und 1.5 eV liegen die Kurven bei der Auftragung gegen die mittlere Rotationsenergie näher beieinander. Für die anderen vier Kollisionsenergien scheint die Auftragung gegen die Rotationsquantenzahl zu mehr Übereinstimmungen der entsprechenden Kurven untereinander zu führen. Bei  $E_{cm} = 0.5$  eV gibt es allerdings kaum einen Unterschied was die Übereinstimmung der Graphen in beiden Auftragungen angeht.

Es lässt sich nicht klären, welche der beiden Faktoren für die Beeinflussung des Wirkungsquerschnittes bei Veränderung der Rotationsanregung verantwortlich ist. Es ist auch denkbar, dass beide Faktoren dazu beitragen - oder auch noch andere Einflussgrößen, wie das Drehmoment oder die Drehgeschwindigkeit des Moleküls.



Falls die beiden Reaktionen die gleichen Abhängigkeiten besitzen sollten, dann müsste die Rotationsenergie die wichtigere Größe sein als die Rotationsquantenzahl. Diese These beruht auf der Tatsache, dass für die PT-Reaktion der größere Bereich in der Rotationenergie gemessen worden ist, aber ein kleinere in Bezug auf die Rotationsquantenzahl.

Es ist durchaus auch vorstellbar, dass die Konkurrenzreaktion des Deuteronentransfers das Bild ein wenig verändert. Da sich das Produkterverhältnis zwischen DT- und CT-Reaktion beim Wechsel der experimentellen Bedingungen ändert, wird dieses auch den Wirkungsquerschnitt der DT-Reaktion beeinflussen.

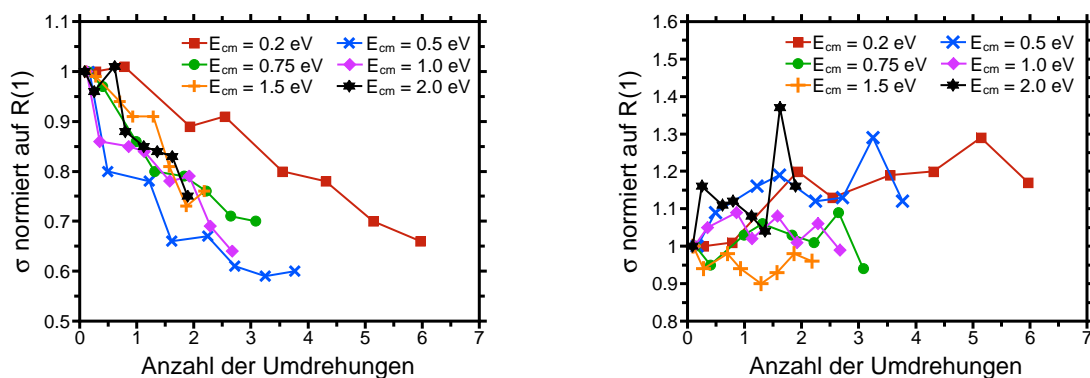
Des Weiteren hat bereits Sathyamurthy die Überlegung geäußert, dass bei solchen Reaktionen zwei gegensätzliche Kräfte auf den Wirkungsquerschnitt Einfluss besitzen<sup>[60]</sup>. Förderlich für die Reaktivität ist demnach die Rotationsenergie, da sie hilft eine Energiebarriere zu überwinden. Die zweite Beeinflussung beruht auf der Orientierung der Teilchen zueinander, welche mit stärkerer Rotation seltener optimal zueinander ist. Der untersuchte Bereich der Rotationsenergien ist aber nicht groß genug, um gegebenenfalls dieses Verhalten zu beobachten.

Ebenso wie bei der Protonenübertragungsreaktion ist die Betrachtung der Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit der Rotationszahlen interessant.

**Tabelle 4.15:** Übersicht der Umdrehungszahlen für die verschiedenen Reaktionsbedingungen bei der  $\text{DCI}^+$ -Reaktion.

Pumplinie \ $E_{cm}$	0.2 eV	0.5 eV	0.75 eV	1.0 eV	1.5 eV	2.0 eV
R(1)	0.28	0.17	0.14	0.12	0.10	0.09
R(2)	0.78	0.49	0.40	0.35	0.28	0.25
R(3)	1.93	1.22	0.99	0.86	0.70	0.61
R(4)	2.54	1.61	1.31	1.13	0.93	0.80
R(5)	3.55	2.24	1.83	1.58	1.29	1.12
R(6)	4.31	2.72	2.22	1.92	1.57	1.36
R(7)	5.14	3.25	2.65	2.29	1.87	1.62
R(8)	5.97	3.77	3.08	2.67	2.18	1.89

Die Anzahl der Umdrehungen der  $\text{DCI}^+$  im Laufe der Annäherung an den Stoßpartner ist geringer als im  $\text{HCl}^+$ -System (Vergleiche Tabellen 4.4 und 4.15). In Abbildung 4.49 sind die normierten Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen aufgetragen.



**Abbildung 4.49:** Normierten Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen der DT- (links) und CT-Transfer (rechts).

Die Wirkungsquerschnitte in beiden Graphen entwickeln sich in erster Näherung gleich zu den Auftragungen gegen die mittlere Rotationsenergie und Rotationsquantenzahl. Zusätzlich gibt es nicht, wie bei der Protonenübertragung den Fall, dass die Kurven in einem gewissen Bereich quasi übereinander liegen.

Es sollen an dieser Stelle die Drehimpulse der einzelnen Moleküle und des Systems betrachtet werden. Ähnlich wie beim vorherigen Reaktionssystem ist der Drehimpuls des Systems deutlich größer als der Drehimpuls des Moleküls auf den verschiedenen Pumplinien. In Tabelle 4.16 sind die Verhältnisse der Drehimpulse dargestellt.

**Tabelle 4.16:** Verhältnis der Drehmomente des Gesamtsystems in Relation zum Molekülion abhängig von den experimentellen Parameter.

Pumplinie \ $E_{cm}$	0.2 eV	0.5 eV	0.75 eV	1.0 eV	1.5 eV	2.0 eV
R(1)	392	493	546	587	649	698
R(2)	146	183	203	218	241	259
R(3)	65	82	90	97	107	115
R(4)	51	64	71	76	84	90
R(5)	38	47	52	56	62	67
R(6)	31	39	43	46	51	55
R(7)	26	33	36	39	43	46
R(8)	22	28	31	33	37	40

Auch bei einer Auftragung der entsprechenden Werte für die PT- und DT-Reaktion ergibt sich kein einheitliches Bild. Das lässt sich schon an den Werten in den beiden Tabellen 4.5 und 4.16 erkennen. Das Verhältnis für die beiden Drehimpulse nimmt bei der DT-Reaktion kleinere Werte an als bei der PT-Reaktion, aber die Wirkungsquerschnitte sinken durchgehend. Damit scheint - wenn beide Reaktionen den gleichen Mechanismus haben - dieser nicht vom Verhältnis der Drehimpulse dominiert zu sein<sup>[185]</sup>.

Abschließend kann festgehalten werden, dass im Bezug auf die Stoßenergieabhängigkeit der DT und der CT den Erwartungen nach Langevin folgen - mit einer Ausnahme: Die Wirkungsquerschnitte auf der niedrigsten Stoßenergie für den CT sind niedriger als bei der nächst höheren. Diese scheinbare Aktivierungsbarriere ist bisher noch nicht für eine Ladungstransferreaktion dieser Art bekannt.

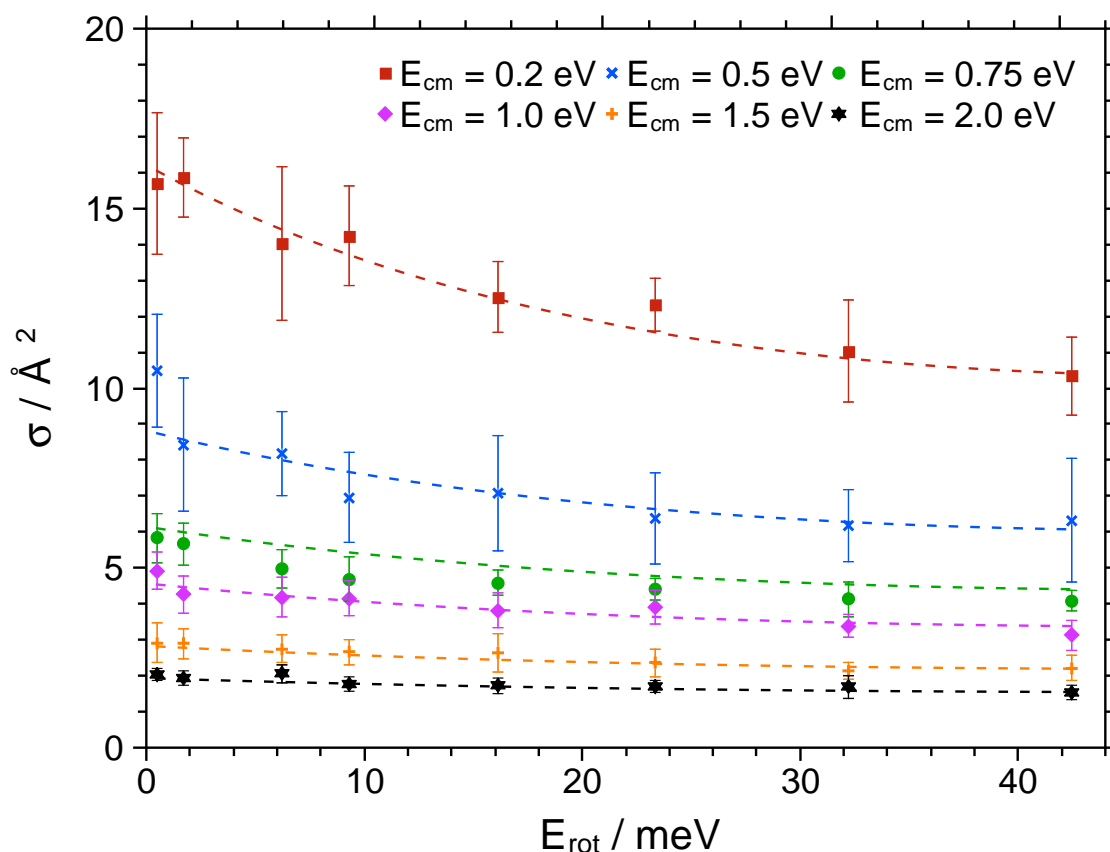
Die DT-Reaktion ähnelt in dieser Abhängigkeit sehr der PT-Reaktion, abgesehen von den exakten Werten ist aber die Entwicklung und der relative Abfall der  $\sigma$  in dem Messbereich nahezu identisch.

Bei der Betrachtung des Rotationseffekts nehmen die Unterschiede zu. Die Ladungstransferreaktion zeigt dabei keine signifikante Änderung bei Variation der Rotationsanregung der Ionen. Dieses Verhalten haben auch Ng und seine Mitarbeiter für die Reaktion von  $N_2^+ + Ar$  berichtet<sup>[55]</sup>.

Bei dem Deuteronentransfer hingegen nehmen die Wirkungsquerschnitte deutlich mit steigender Rotationsanregung ab, zeigen allerdings kein Minimum wie bei dem PT. Dies könnte sich dadurch erklären lassen, dass die mittleren Rotationsenergien nicht ganz die gleichen Werte wie für die PT-Reaktion erreichen. Ebenso kann kein Trend bezüglich der Stärke des Rotationseffektes mit steigender Translationsenergie erkannt werden.

### 4.4.3 Modellierung der experimentellen Daten

Nach der ausführlichen Betrachtung der Messergebnisse folgt das Modellieren der Daten. Auf Grund der relativ großen Ähnlichkeiten zwischen der PT- und DT-Reaktion werden die beiden finalen Modellierungsfunktionen aus Abschnitt 4.3.3 auch für die DT-Reaktion getestet.



**Abbildung 4.50:** Darstellung der angefitzten Funktionen an die Wirkungsquerschnitte der DT-Reaktion mit dem energiebasierten Modell der PT-Reaktion.

Die Beschreibung der Wirkungsquerschnitte mit dem energiebasierten Modell der PT-Reaktion scheint die Messdaten gut zu repräsentieren. Allerdings beträgt die Restfehlerquadratsumme 7.208. Das ist etwa der doppelte Wert von der PT-Reaktion. Bei genauerer Betrachtung fällt allerdings auf, dass über 40% des Wertes durch einen einzigen Punkte zustande kommen. Der Wirkungsquerschnitt von R(1) bei einer Stoßenergie von 0.5 eV (blaue Messpunkt bei  $E_{\text{rot}} = 0.5 \text{ meV}$ ) liegt auch schon im Graphen deutlich neben der Fitkurve. Bei der Betrachtung der Kurven erscheint der Unterschied zwischen den Messwerten von R(1) und R(2) bei der Stoßenergie zu groß zu sein. Zusätzlich zu diesem einen Punkt ist auch zu beachten, dass für den DT 48 statt nur der 36 Datenpunkte im Falle des PT aufgenommen worden sind, da bis R(8) gemessen werden konnte. Durch diese beiden Faktoren ist die höhere Restfehlerquadratsumme zu erklären und der Fit besitzt damit eine ähnliche Qualität bezüglich der Restfehlerquadratsumme pro Messpunkt.

Im Fitmodell steckt aber noch die Annahme, dass die Rotationsabhängigkeit parabelförmig ist, dies können die vorliegenden Daten nicht belegen. Ein Blick auf die

Fitparameter in Tabelle 4.17 zeigt, dass der Wert für  $b = -0.050$  beträgt. Da  $b$  die Verschiebung der Parabel in X-Richtung angibt, würde entsprechend des Fits das Minimum bei einer Rotationsenergie von 50 meV und damit außerhalb des Messbereiches erwartet werden. Somit ist das Minimum in der Abbildung 4.50 nicht zu erkennen.

**Tabelle 4.17:** Parameter für die Modellierung der DT-Reaktion nach Gleichung 4.19.

Parameter	Wert
a	26.437
b	-0.050
c	$-4.337 \cdot 10^{-4}$
d	$-2.696 \cdot 10^{-4}$
e	-0.109
f	-2.166
$B_0(\text{DCI})$	5.062
$\sum R^2$	7.208

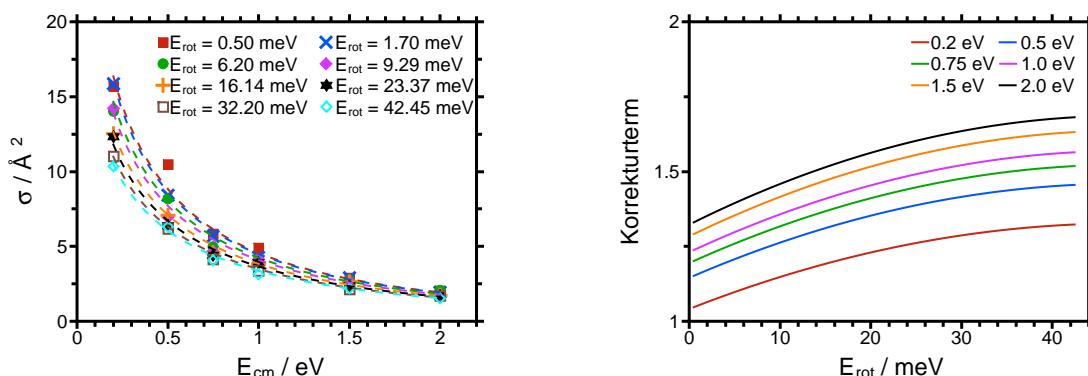
Dass die Fitfunktion für die DT-Reaktion ein Minimum findet, liegt in der vorgeschlagenen Gleichung begründet. Allerdings hätte der Algorithmus dem Parameter beim Optimieren einen Wert zuordnen können, welcher außerhalb eines sinnvollen Bereiches liegt (negative Rotationsenergien oder Energien im Bereich der Dissoziation des Moleküls). Dies wäre zum Beispiel dann denkbar, wenn sich die Messwerte in der Auftragung gegen die mittlere Rotationsenergie nicht einem Minimum annähern.

Es ist natürlich vorstellbar, dass eine einfache Exponentialfunktion dieses Verhalten vergleichbar gut beschreiben würde. Die Begründung für die Wahl einer Exponentialfunktion wäre aber nicht nachvollziehbarer, als für eine Parabel - an der Stelle kann und wird mit der Ähnlichkeit zur PT-Reaktion argumentiert.

Aufschluss darüber würde sicherlich eine Vergrößerung des experimentellen Messbereichs geben. Dadurch könnte das Verhalten der Wirkungsquerschnitte bei höheren Pumplinien und Rotationsanregungen gemessen werden um ein Minimum zu finden oder zu widerlegen. Bis dahin ist das Ähnlichkeitsprinzip das favorisierte Vorgehen gegenüber einer komplett getrennten Modellierung der beiden Reaktionen. Schließlich unterscheiden sich die beiden Reaktionen nur durch das eine H/D-Atom und somit handelt es sich nur um ein anderes Isotop des Atoms. Auch die Reaktionsenthalpien sind nahezu identisch.

Es folgt in Abbildung 4.51 eine Darstellung des Korrekturterms und der Stoßenergieabhängigkeit der DT-Reaktion gemäss des Fitmodells. Wie zu erwarten war, liegt in der Auftragung gegen die Stoßenergie der Wert von  $R(1)$  bei  $E_{cm} = 0.5$  eV deutlich

über der angepassten Kurve. Des Weiteren ist der Korrekturterm eine deutlich weiter gestreckte Parabel. Das ist auch am Vergleich der Parameter  $d$  für die beiden Reaktionen erkennbar. Ebenso kann die unterschiedliche Lage des Minimums der Fitfunktion bzw. Maximum des Korrekturterms verglichen mit der PT-Reaktionsergebnisse in den Parametern wiedergefunden werden.



**Abbildung 4.51:** Links: Fitkurven gegen die Stoßenergien, rechts: Korrekturterm durch die Rotationsenergie.

Einen Schritt weiter geht der Versuch, die beiden Reaktionen mit einem teilweise gleichen Parametersatz zu fitten. Die Voraussetzung dafür ist die gleiche Modellfunktion. Zusätzlich ist die Rotationskonstante in der Fitgleichung vorhanden um eine weitere Differenzierung zwischen den beiden Reaktionssystemen zu ermöglichen.

Beim Versuch mit nur zwei verschiedenen Parametern ( $b$  und  $c$ ) zu arbeiten ergab sich, dass  $c = 0$  gilt. Die Wahl auf die Parameter  $b$  und  $c$  als zwischen den Reaktionen verschiedene Parameter ist durch deren Bedeutung zu begründen. Diese beiden Parameter sind für die Lage der Parabel verantwortlich. Dadurch würden alle anderen Faktoren wie Stoßenergieabhängigkeit des Rotationseffektes ( $e$ ), generelle Abhängigkeit von der Energie ( $f$ ) und auch Einfluss des Rotationseffekts ( $d$ ) gleich sein.

Die erhaltene Anpassung besitzt Restfehlerquadrate von 22.361 für die PT-Reaktion und 8.942 für die DT-Reaktion (Summe: 31.303). Diese Abweichungen sind zu groß um von geeigneten Fitmodellen zu sprechen.

Durch Veränderung der Anfangsparameter konnte aber der Fall das  $c = 0$  gilt verhindert werden. Durch diese Änderung ergab sich ein besserer Fit, wobei die Restfehlerquadrate dann 13.754 (PT) und 9.005 (DT) betragen (Summe: 22.759).

Allerdings sind diese Abweichungen gemessen an den Daten (der größte Wert ist rund  $20 \text{ \AA}^2$ ) relativ groß. Zur Veranschaulichung: Eine Abweichung um ein ganzes  $\text{\AA}^2$

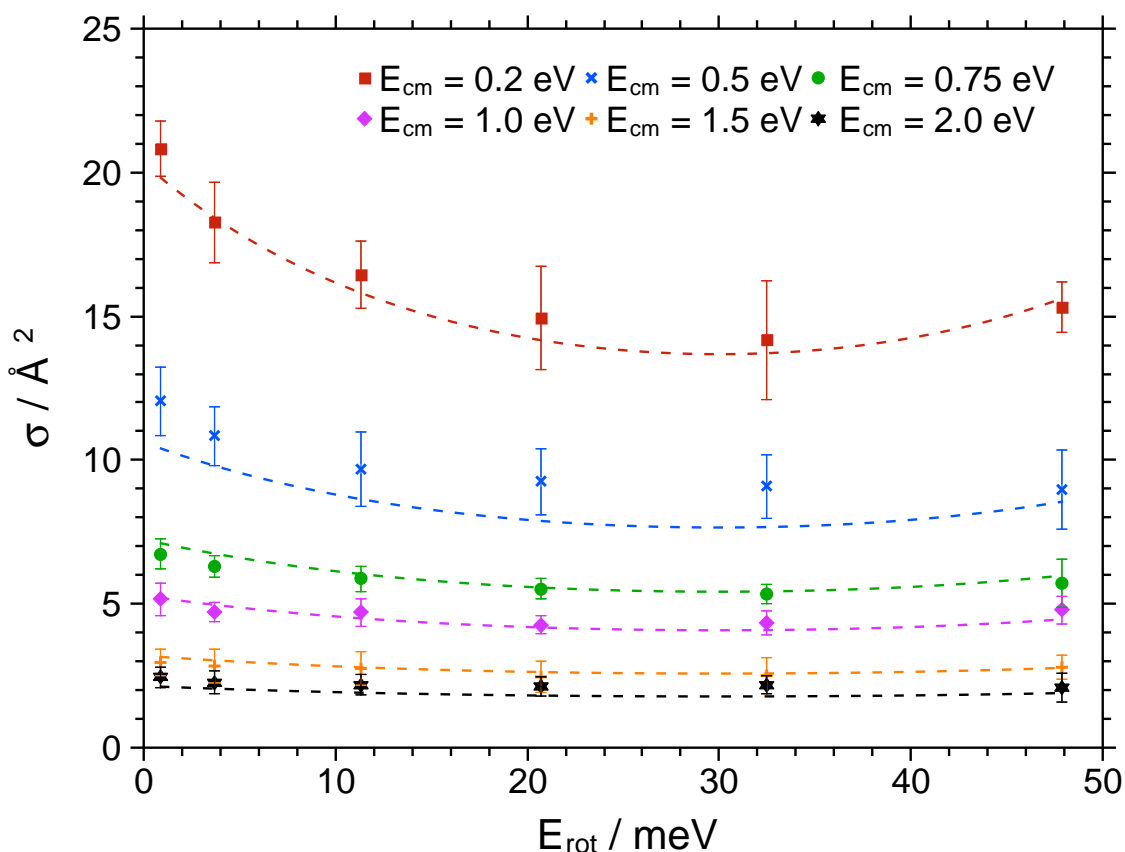
verursacht einen Beitrag von 1 zur Restfehlerquadratsumme, entspricht aber schon 5% relativem Fehler. Je kleiner die absoluten Werte werden umso größer die relativen Abweichungen zu den Messdaten bei diesen Restfehlerquadraten. Daher sollten deutlich kleinere Werte für die Restfehlerquadratsumme das Ziel sein.

Ein weiterer Versuch war es, zusätzlich die Stauchung/Streckung der Parabel (d) mit freizugeben. Damit würde sich dann auch der Rotationseffekt in seinem Einfluss in beiden Reaktionen unterscheiden. Dieser Ansatz führte zu Werten in Tabelle 4.18 mit den Restfehlerquadrate von 4.351 (PT) und 7.239 (DT) - in der Summe 11.590<sup>[185]</sup>. Zur Erinnerung die Abweichungen bei komplett getrenntem Anpassen waren 3.254 (PT) und 7.208 (DT) - in der Addition 10.462. Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren beträgt etwa 10% und ist hinreichend gering. Die Veränderung der Kurven durch das kombinierte Fitten der beiden Reaktionen ist visuell kaum wahrzunehmen.

**Tabelle 4.18:** Fitparameter für den kombinierten Fit nach Gleichung 4.19<sup>[185]</sup>.

Parameter	Wert für PT	Wert für DT
a		25.835
b	-0.030	-0.048
c	$-4.77 \cdot 10^{-5}$	$-4.173 \cdot 10^{-4}$
d	$-3.532 \cdot 10^{-5}$	$-2.66 \cdot 10^{-4}$
e		-0.104
f		-2.159
$B_0(\text{H/DCI})$	9.794	5.062
$\sum R^2$	4.351	7.239

Für den Protonentransfer wird die folgende Darstellung 4.52 mit den eingezeichneten Fitkurven erhalten.



**Abbildung 4.52:** Darstellung der Fitfunktionen für die PT-Reaktion mit drei gemeinsamen Parametern beim Fitten der PT- und DT-Reaktion.

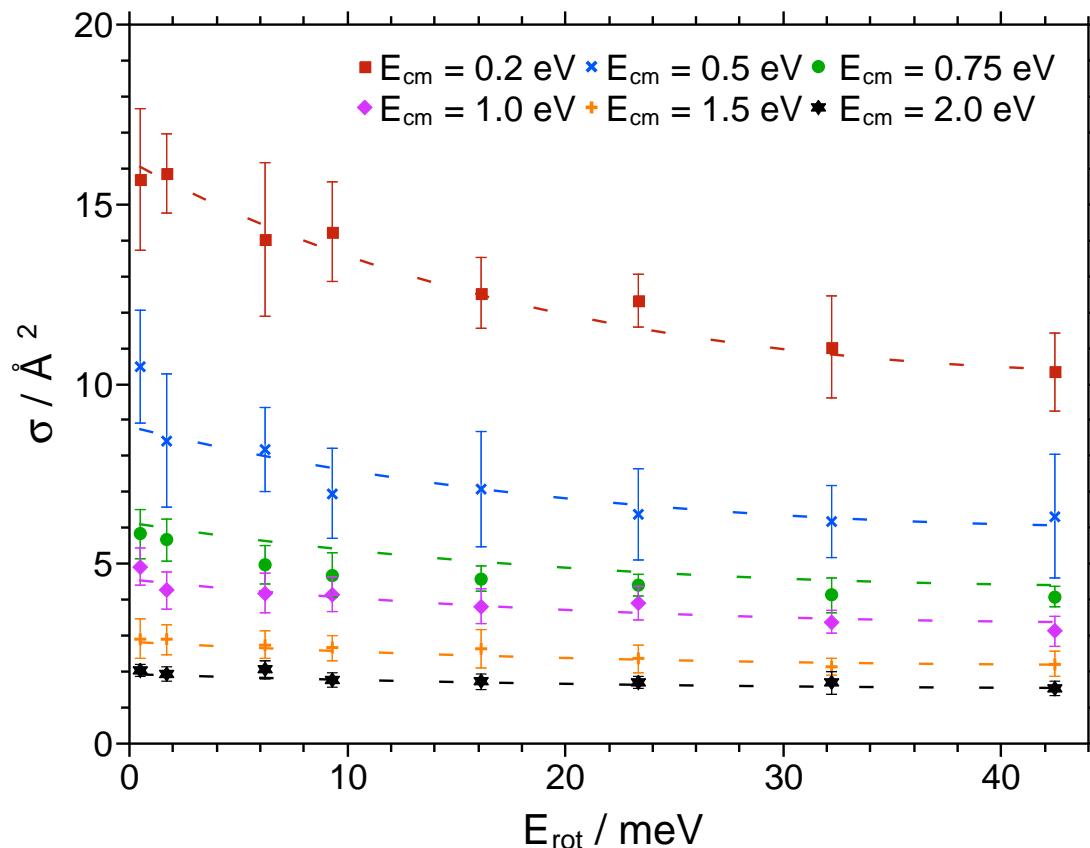
Die Unterschiede zwischen den Parametern  $b$ ,  $c$  und  $d$  verändern alle die Position bzw. auch die Stauchung/Streckung der Parabel. Dadurch, dass der Parameter  $d$  auch unterschiedlich ist, könnte auch die Rotationskonstante aus dem Fitmodell entfernt werden. Danach würden sich die Parameter  $b$ ,  $c$  und  $d$  zwar noch mal verändern, aber nichts grundlegend an der Aussage ändern. Eine kurze mathematische Ausführung dazu folgt am Ende des Abschnitts.

Die Bedeutung des Parameters  $b$  fand schon weiter oben im Abschnitt Beachtung. Dieser Parameter gibt an bei welcher Rotationsenergie das Minimum bezüglich des Wirkungsquerschnitts gegen die Rotationsanregung auftritt.

Der Parameter  $c$  verursacht eine absolute Verschiebung der Kurve. In beiden Fällen ist er negativ und verkleinert damit den Beitrag der Rotationsenergie zur Gesamtenergie. Der Parameter  $d$  steht für die Öffnung der Parabel. Anhand der Tatsache, dass  $d$  negativ ist, wird klar, dass die Parabel nach unten geöffnet ist und an der Position  $b$  ein Maximum besitzt. Des Weiteren führt der kleinere absolute Wert von  $d$  im Falle des Protonentransfers dazu, dass die Änderung des Rotationseinflusses schneller erfolgt.



Der Bruch wird mit einem größeren Faktor multipliziert.



**Abbildung 4.53:** Darstellung der Fitfunktionen für die DT-Reaktion mit drei gemeinsamen Parametern beim Fitten der PT- und DT-Reaktion.

Auch bei der Deuteronentransferreaktion ist das Bild (siehe Darstellung 4.53) sehr ähnlich bzw. die Unterschiede sind noch geringer. Das kommt daher, dass die Restfehlerquadratsummen nahezu identisch sind. Dies ist zu erwarten, wenn ein Blick auf die optimierten Parameter in Tabelle 4.18 geworfen wird. Es ist zu erkennen, dass diese sich wesentlich näher an den Parametern des reinen DT-Fits befinden als an den Parametern der PT-Reaktion.

Ein Grund für die offensichtlich größere Übereinstimmung zum Fit der DT-Daten könnte in der Anzahl der Messpunkte liegen. Dank der beiden zusätzlichen Rotationslinien gibt es für die Reaktion des Isotops 48 Punkte statt den 36 Punkten für Protonentransfer. Des Weiteren ist es aber auch möglich, dass der Fit im Falle des Protonenübertragungssystems ein etwas breiteres Minimum bezüglich der Restfehlerquadratsumme besitzt. Das würde bedeuten, dass viele Parametersätze eine ähnlich gute Anpassung liefern. Auch in Bezug auf eine weitere Frage kann das Fitmodell zu einer möglichen Antwort

beitragen. Die Frage bezieht sich auf die Ursache des Rotationseffekts. Handelt es sich dabei um einen Effekt der Rotationsquantenzahl oder der Rotationsenergie?

Die Rotationsenergie eines Niveaus lässt sich über Gleichung 4.26 aus der Rotationskonstanten und der Rotationsquantenzahl berechnen:

$$F(J) = B \cdot J \cdot (J + 1) = B \cdot J^2 + 2 \cdot B \cdot J + B^2, \quad (4.25)$$

$$\frac{E_{\text{rot}}}{B_0} = J^2 + J. \quad (4.26)$$

Unter der Annahme es wäre nur genau ein Rotationsniveau besetzt, wäre es möglich aus der Rotationsenergie die Rotationsquantenzahl zu berechnen und in die Fitgleichung einzusetzen, um Gleichung 4.27 zu erhalten.

$$\sigma(E_{\text{cm}}, E_{\text{rot}}) = a \cdot \left[ E_{\text{cm}} + \frac{(J^2 + J + b)^2 + c}{d \cdot E_{\text{cm}}^e} \right]^f \quad (4.27)$$

Nach dieser Umstellung wäre die Fitgleichung dann universell anwendbar. Allerdings kann an den beiden Reaktionen (PT + DT) schon erkannt werden, dass es wohl noch weitere Faktoren gibt, da sich drei Parameter unterscheiden.

Der Einfluss der Rotationskonstante auf die Beschreibung der Messdaten ist nur dann gesichert, wenn sich die Parameter c und d nicht für jedes Reaktionssystem ändern. Andernfalls ist die folgende mathematische Umstellung jederzeit möglich. Dabei wird von der vorgeschlagenen Gleichung 4.19 ausgegangen.

$$\sigma(E_{\text{cm}}, E_{\text{rot}}) = a \cdot \left[ E_{\text{cm}} + \frac{\left( \frac{\langle E_{\text{rot}} \rangle}{B_0} + b \right)^2 + c}{d \cdot E_{\text{cm}}^e} \right]^f \quad (4.19)$$

Im nächsten Schritt erfolgt das Ausmultiplizieren der Quadratfunktion und eine Umstellung.

$$\sigma(E_{\text{cm}}, E_{\text{rot}}) = a \cdot \left[ E_{\text{cm}} + \frac{E_{\text{rot}}^2 + 2 \cdot b \cdot E_{\text{rot}} + b^2 + c \cdot B_0^2}{B_0^2 \cdot d \cdot E_{\text{cm}}^e} \right]^f \quad (4.28)$$

Durch die Neudefinition zweier Parameter kann die Gleichung weiter vereinfacht werden.

$$c' = c \cdot B_0^2 \quad (4.29)$$

$$d' = B_0^2 \cdot d \quad (4.30)$$

$$(4.31)$$

Durch das Einsetzen der Parameter in Gleichung 4.28 folgt:

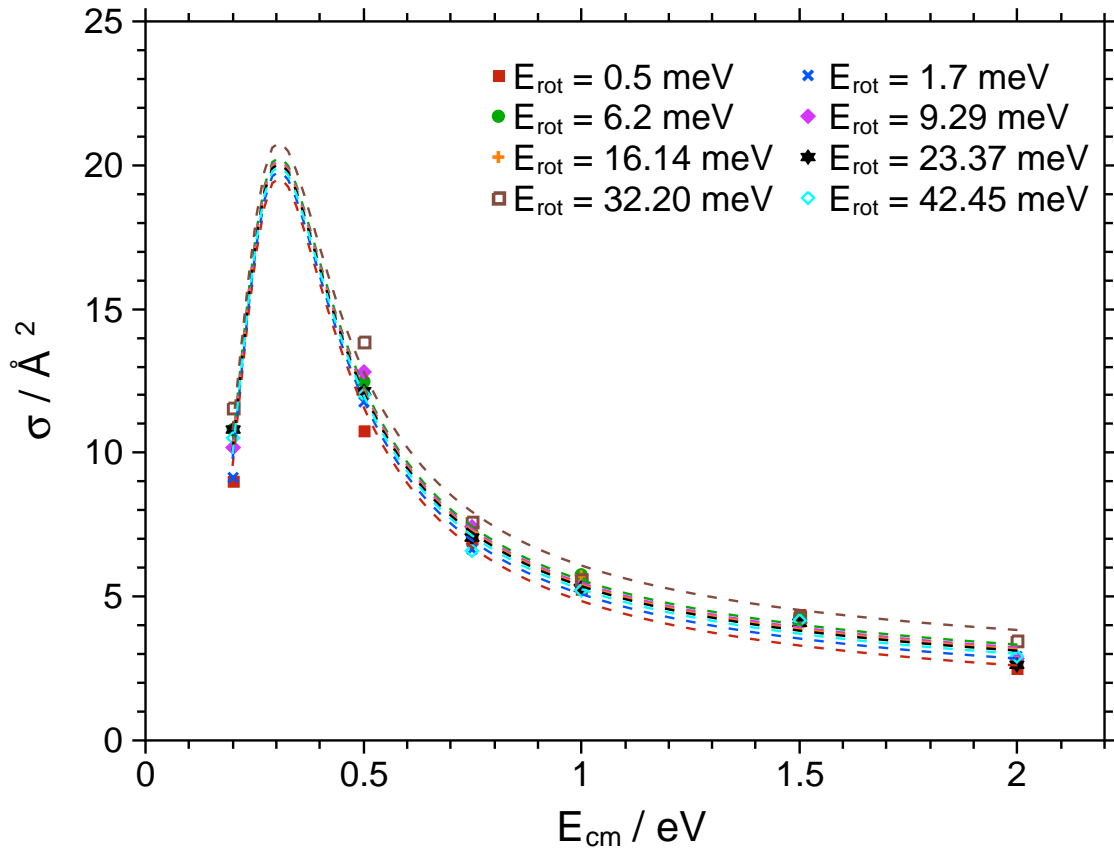
$$\sigma(E_{cm}, E_{rot}) = a \cdot \left[ E_{cm} + \frac{E_{rot}^2 + 2 \cdot b \cdot E_{rot} + b^2 + c'}{d' \cdot E_{cm}^e} \right]^f = a \cdot \left[ E_{cm} + \frac{(E_{rot} + b)^2 + c'}{d' \cdot E_{cm}^e} \right]^f. \quad (4.32)$$

Am Ende der Umformung wird eine Gleichung erhalten, in der formal die Rotationskonstante nicht mehr enthalten ist. Diese Umformung ist prinzipiell möglich, wenn sich die Parameter  $c$  und  $d$  zwischen verschiedenen Reaktionen ändern. Falls einer der beiden Parameter konstant wird, müsste die Rotationskonstante berücksichtigt werden. Dadurch würde dann die Umrechnung der Rotationsenergie in eine Art Rotationsquantenzahl stattfinden.

Im Moment kann das Fitmodell allerdings keinen Hinweis in der Richtung geben, dass es ein Rotationsquantenzahleneffekt wäre und kein Energieeffekt. Die gute Beschreibung der Messdaten für die beiden Reaktionssysteme gelingt erst, wenn die Anpassung der Parameter  $b$ ,  $c$  und  $d$  für jedes Reaktionssystem individuell ist. Dadurch ist es aber möglich die beiden Reaktionssysteme mit der gleichen Funktion und drei gemeinsamen Parametern bei nur einer geringen Erhöhung der Restfehlerquadratsumme zu beschreiben.

Neben dem Fitten der DT-Reaktion erfolgten gleiche Versuche auch für die CT-Reaktion, allerdings mit einigen Unterschieden. Schon bei der Auswertung der Messdaten stellte sich das Verhalten der Wirkungsquerschnitte gegenüber der Rotationsanregung anders dar. Da keine eindeutigen Trends (und damit auch funktionale Zusammenhänge) erkennbar waren, wird auf diesen Teil in der Fitgleichung verzichtet. Es findet also nur eine Modellierung der Abhängigkeit von der Stoßenergie mit der Addition eines Parameters pro Rotationsanregung statt. Dieses Vorgehen erinnert an den ersten Schritt der stufenweisen Entwicklung eines Fitmodells. Das Vorgehen

beim Fitten erfolgt unter der Annahme, dass die Messwerte keine signifikanten Messartefakte beinhalten.



**Abbildung 4.54:** Darstellung der Fitfunktionen für die CT-Reaktion in Abhängigkeit von der Stoßenergie.

Zum Erzeugen der Fitfunktion fand Gleichung 4.33 Verwendung. Zur genaueren Eingrenzung der Fitgleichung wären mehr Datenpunkte im Bereich des Maximums von Vorteil sowie eine Validierung der Wirkungsquerschnitte bei kleinen Stoßenergien.

Der Zähler in der Gleichung 4.33 ist an die Langevin-Theorie angelehnt. Mit Hilfe des Nenners kann zusätzlich ein Maximum erzeugt werden, wobei die Funktion in der Grenzwertbildung den Exponenten der Stoßenergie im Zähler um zwei verringert.

$$\sigma(E_{cm}) = \frac{a \cdot E_{cm}^b}{(E_{cm} + c)^2 + d} + e \quad (4.33)$$

Durch die Nichtberücksichtigung der Rotationsenergie für das Fitmodell muss  $e$  für jede Pumplinie in der Lage sein einen anderen Wert anzunehmen. Auf diese Weise soll der „Rotationseffekt“ für eine Stoßenergie einen konstanten Beitrag liefern. Dies stellt

aber auch gleichzeitig eine Fehlerquelle für die Genauigkeit des Fits dar.

Es gibt, wie in Abbildung 4.43 zu sehen, durchaus Veränderungen bezüglich der Rotationsanregung zwischen den verschiedenen Stoßenergien. Diese werden aber durch den konstanten Faktor vernachlässigt.

**Tabelle 4.19:** Fitparameter für den Fit der CT-Reaktion nach Gleichung 4.33.

Parameter	Wert	Pumplinie	Wert für e
a	3.786	R(1)	-1.544
b	1.768	R(2)	-1.301
c	-0.242	R(3)	-0.816
d	0.018	R(4)	-0.914
		R(5)	-0.973
		R(6)	-1.026
		R(7)	-0.308
		R(8)	-1.133
$\Sigma R^2$	9.300		

Die Restfehlerquadratsumme von 9.3 ist vergleichsweise hoch, wie es erwartet worden ist. Für das eingesetzte Fitmodell ist dieser Wert unter den Voraussetzungen akzeptabel, zumal die fünf Parameter wiederum anschaulich erklärbar sind. Die ersten zwei (a,b) werden für einen Term nach der Langevin-Theorie benötigt. C und d als Parameter sind zur Bestimmung der Lage der Parabel von Nöten. Der Wert von e soll, wie schon erwähnt, den Rotationsbeitrag erfassen.

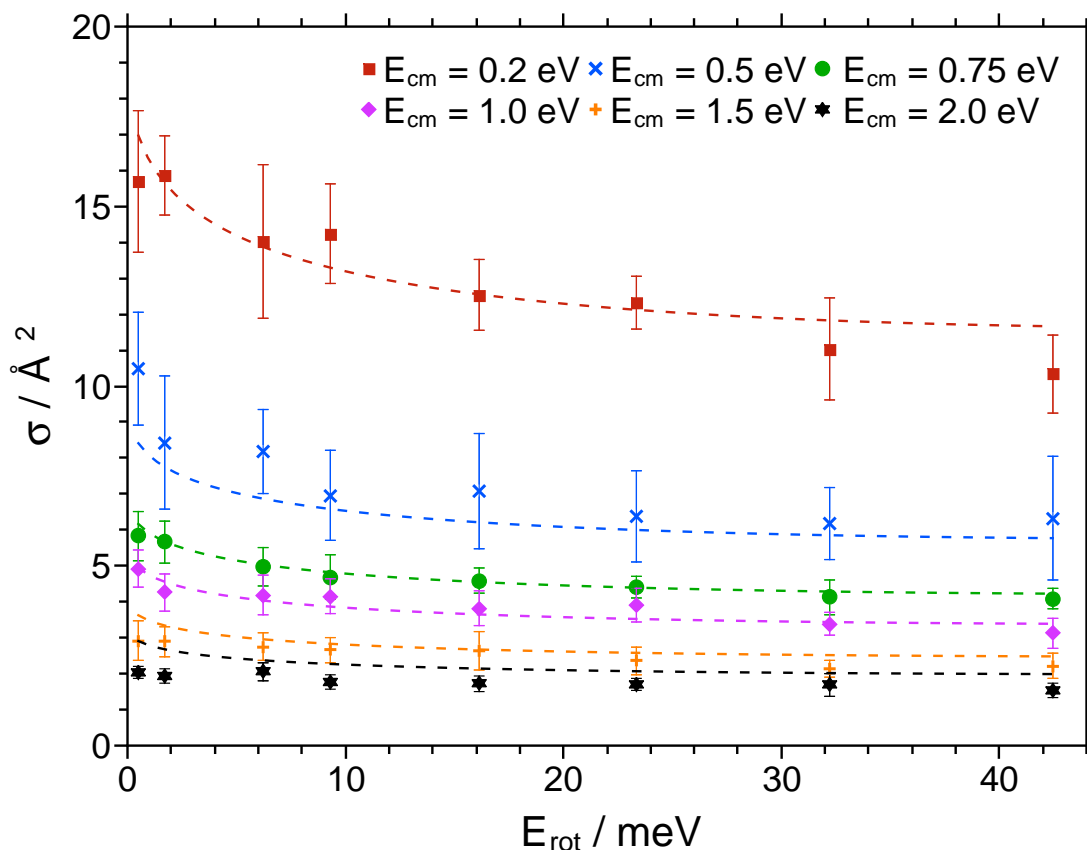
Unter Berücksichtigung der Parameter besitzt die Fitfunktion für hohe Stoßenergien einen Exponenten von -0.232 für  $E_{cm}$ . Damit unterscheidet sich auch diese Fitgleichung von den vorgeschlagenen -0.5 aus der Langevin-Theorie.

Außerdem lässt sich das Maximum der Fitfunktion bestimmen, das bei  $E_{cm} = 0.305$  eV liegt. Es wäre interessant bei dieser Stoßenergie Messungen durchzuführen, um den Fit (und auch das vermutete Verhalten) zu überprüfen.

#### Modellierung basierend auf der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten

Auch für dieses Reaktionssystem soll für den DT das Fitmodell basierend auf den Rotationsgeschwindigkeiten aus Abschnitt 4.3.3 Anwendung finden. Im Falle des Deuteronentransfers lassen die Zahlen erkennen, dass die Rotationsgeschwindigkeit von  $\text{DCI}^+$  selbst auf R(8) nicht den Wert von neutralem HCl erreicht. Daher sollte das

Fitmodell in der Lage sein, die Wirkungsquerschnitte gut zu beschreiben.

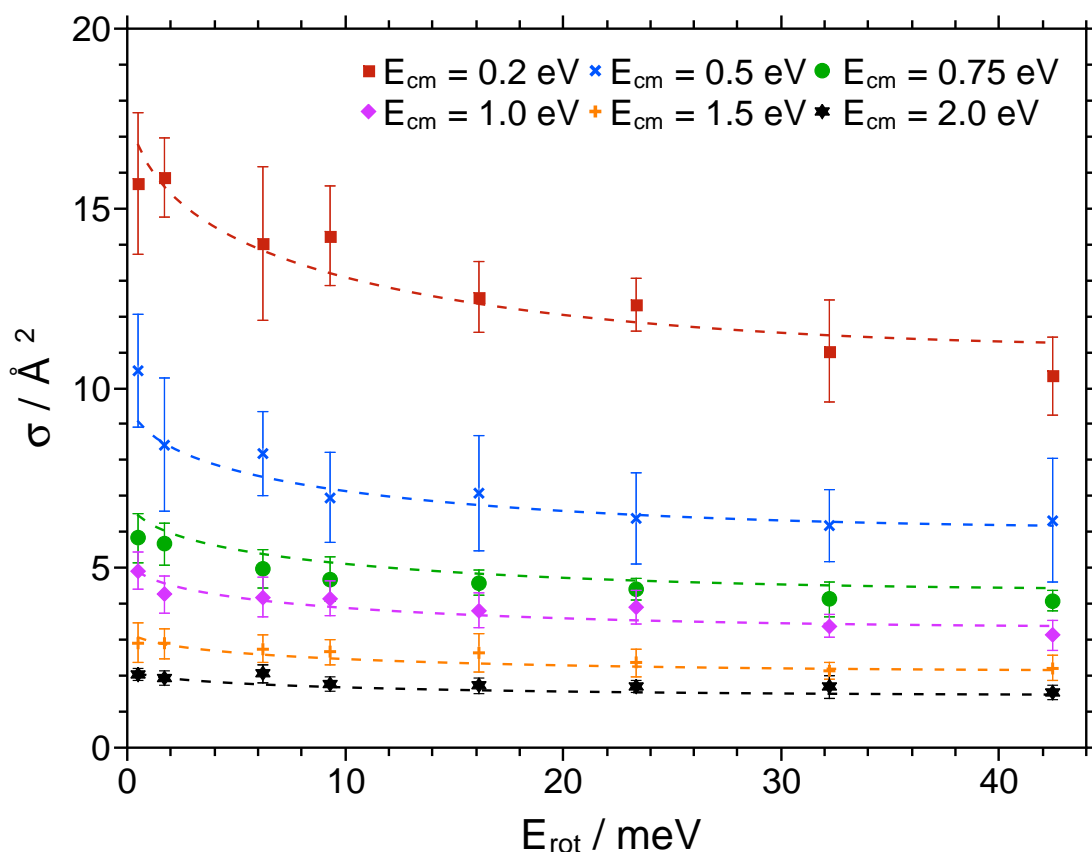


**Abbildung 4.55:** Darstellung der Fitkurve für das Fitmodell unter Nutzung der Rotationsgeschwindigkeiten und nur vier Parametern gegen  $\langle E_{\text{rot}} \rangle$  mit  $b = 0$ .

**Tabelle 4.20:** Fitparameter für die DT-Reaktion nach Gleichung 4.20, allerdings mit  $b = 0$ .

Parameter	Wert
a	3.375
c	-12.498
d	-1.004
e	-0.768
$\sum R^2$	16.909

Auch für diese Reaktion ergibt der vier-Parameter-Fit ein deutlich schlechteres Ergebnis ( siehe Abbildung 4.55 und Tabelle 4.20) als die Beschreibung mit dem energiebasierten Modell. Deshalb soll auch in diesem Fall der Fit mit fünf Parametern in Abbildung 4.56 als nächstes erfolgen.



**Abbildung 4.56:** Darstellung der Fitkurve für das Fitmodell unter Nutzung der Rotationsgeschwindigkeiten und fünf Parametern gegen  $\langle E_{rot} \rangle$ .

**Tabelle 4.21:** Fitparameter für die DT-Reaktion nach Gleichung 4.20.

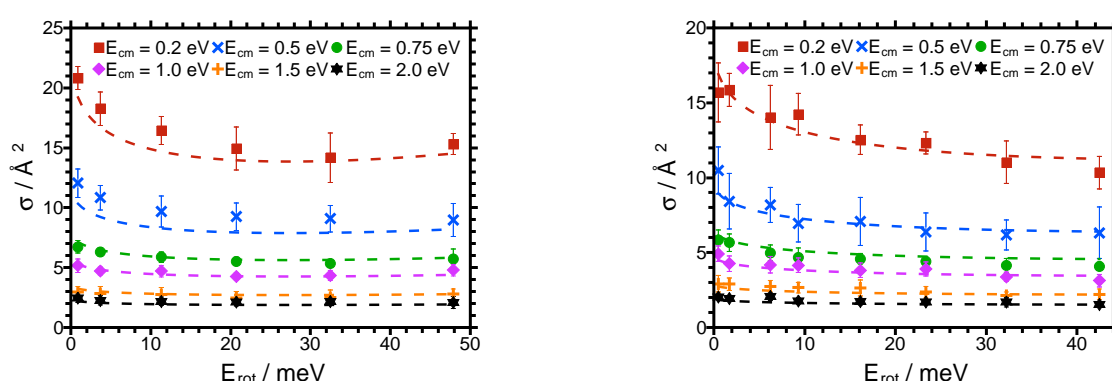
Parameter	Wert
a	$6.277 \cdot 10^6$
b	-75.938
c	-8.166
d	-0.072
e	-6.191
$\sum R^2$	8.348

Der fünfte Parameter hat die Restfehlerquadratsumme der Anpassung mehr als halbiert und ist somit auch deutlich näher an dem Wert des anschaulichen Fits (siehe Tabelle 4.21). Bei der Betrachtung der Fitparameter von der PT- und DT-Reaktion fällt auf, dass zumindest im vier-Parameter-Fit deutliche Ähnlichkeiten erkennbar sind. Daher sollte versucht werden, die beiden Reaktionen mit teilweise identischen Parametern zu fitten.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass bei Verwendung der vier-Parameter-Gleichungen mit drei gleichen und einem unterschiedlichen Parameter (a) die kombinierte Restfehlerquadratsumme 39.82 beträgt. Dieser Wert entspricht zwar nahezu der Summe

der beiden einzelnen Restfehlerquadrate ist allerdings deutlich größer als für den anschaulichen Fit (11.59). Da die einzelnen Beschreibungen mit fünf Parametern eine höhere Übereinstimmung mit den Messdaten erreichten, fand auch ein analoges Vorgehen statt. Der unterschiedliche Parameter in diesem Fall ist erneut  $a$ .

Die kombinierte Restfehlerquadratsumme dieser Optimierung ist 18.728 und damit wiederum relativ nah an der Summe der einzelnen Restfehlerquadratsummen (16.542). Das bedeutet, dass die Fits beim Nutzen von gemeinsamen Parametern nicht so viel an Genauigkeit verlieren und spricht für eine relativ gute Beschreibung des Systems.



**Abbildung 4.57:** Links Anpassung an die PT-Wirkungsquerschnitte mittels der kombinierten Parameter in der fünf-Parameter-Gleichung dargestellt und rechts der DT<sup>[185]</sup>.

Bei der Betrachtung der Graphen in Abbildung 4.57 mit dem bloßen Auge ist es sehr schwer einen Unterschied zu den Darstellungen in Abbildung 4.32 und 4.56 zu erkennen. Bei genauerer Analyse fallen kleinere Unterschiede besonders bei  $E_{cm} = 0.5$  eV auf.

**Tabelle 4.22:** Fitparameter für den kombinierten Fit nach Gleichung 4.20<sup>[185]</sup>.

Parameter	Wert für PT	Wert für DT
$a$	25.596	20.704
$b$		-23.627
$c$		-17.768
$d$		-0.098
$e$		-2.121
$\sum R^2$	9.259	9.469

Das energiebasierte Modell besitzt auch für die DT-Reaktion die geringeren Restfehlerquadratsummen. Jedoch hat die Funktion auch einen Parameter mehr (6 statt 5). Diese Tatsache könnte ausreichend sein, um die bessere Anpassung zu erklären.

Auffällig ist, dass beide finalen Modelle einen recht geringen Unterschied zwischen



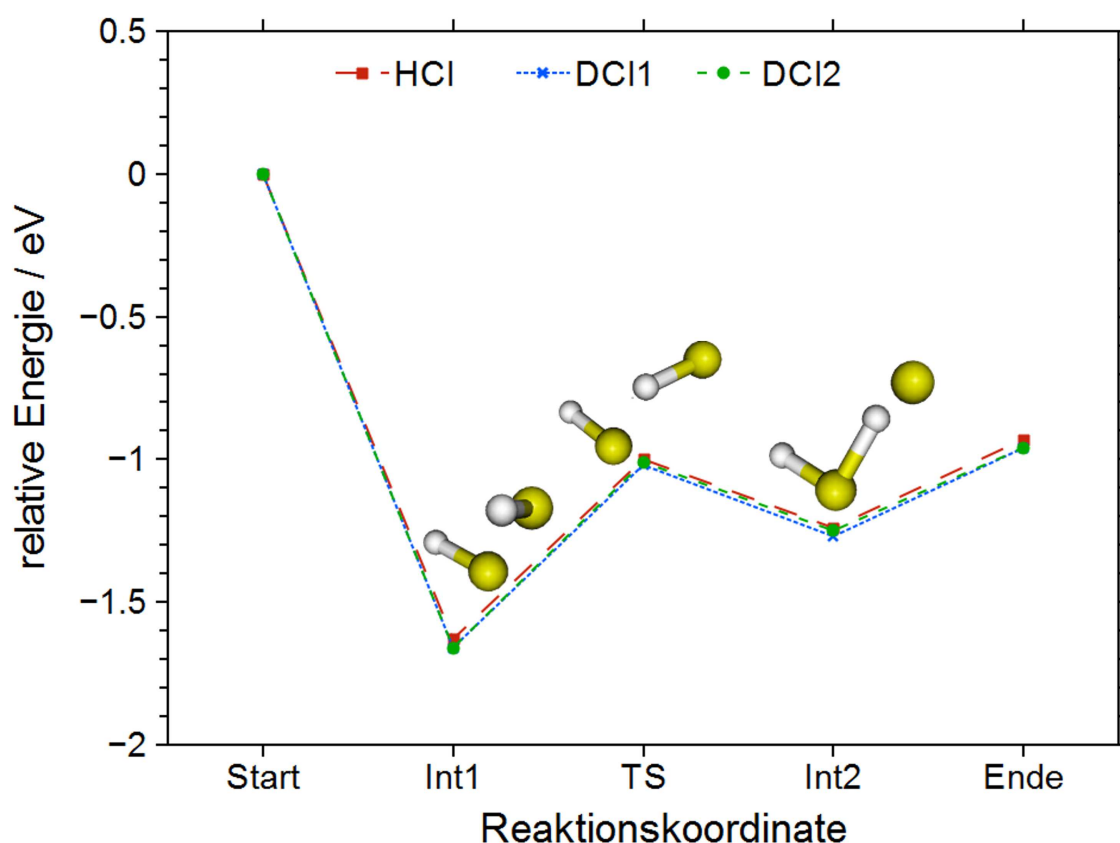
einzelnen Fitten (also an nur ein Reaktionssystem) und kombinierten Fitten aufzeigen. Dabei gilt allerdings, dass im energiebasierten Modell weniger gleiche Parameter (3) verwendet wurden, als im Modell basierend auf den Rotationsgeschwindigkeiten (4). Es gibt natürlich auch einen Zusammenhang zwischen der Rotationsgeschwindigkeit und der Rotationsenergie, der die Ähnlichkeit der Modelle begründen könnte. Im Modell beruhend auf den mittleren Rotationsenergien wird für das Minimum der Sigmawerte ein Parameter genutzt - im anderen Modell hingegen die Rotationsgeschwindigkeit des neutralen HCl-Moleküls. Trotz dieses Unterschiedes liefern die verschiedenen Gleichungen ähnliche Beschreibungen der Messdaten.

#### 4.4.4 Quantenmechanische Rechnungen

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionssystems erfolgten ab-initio-Rechnungen mit GAUSSIAN. Im Rahmen dieses Abschnitts erfolgt auch die Nutzung der vorgestellten Ergebnisse zu dem  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ -System. Deshalb ist in den folgenden Übersichten nur das Niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ angegeben und die Werte von HCl als Vergleich mitaufgeführt.

Für das deuterierte System ist die Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie sehr wichtig, da diese zu Unterschieden zwischen den Isotopen führt. Zusätzlich muss bei der Reaktion die Position des Deuteriumatoms beachtet werden. Es ist denkbar bzw. wahrscheinlich, dass ein (energetischer) Unterschied existiert abhängig davon, ob das Deuteron oder ein Proton übertragen wird.

Der Fall, dass das Deuteriumatom sich in der endständigen Position befindet, wird im Folgenden mit DCI(1) bezeichnet. Im Gegensatz dazu beschreibt DCI(2) die Situation, in der sich das Deuteriumatom zwischen den beiden Chloratomen befindet und übertragen wird.



**Abbildung 4.58:** Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der PT- und DT-Reaktion mit den thermischen Energiewerten (bis auf  $\text{DCI}^+$  0K) auf CCSDT/aug-cc-pVTZ//CCSD/tzvpp.<sup>[185]</sup>

In Darstellung 4.58 sind die relativen Energien der einzelnen Teilschritte im Reaktionsverlauf für die beiden Reaktionen abgebildet. Es sind, wie bereits erwähnt, für die DT-Reaktion beide Geometrien dargestellt. Als Referenzpunkt für die Energie ist die Wahl auf den jeweiligen Startpunkt gefallen. In dem Graphen sind auch wieder zur Orientierung die Strukturen der zwei Zwischenzustände (Int1 und Int2) sowie die des Übergangszustandes (TS) abgebildet.

Die drei Kurven liegen nahezu übereinander, allerdings können kleine Unterschiede erkannt werden. So ist zum Beispiel die PT-Reaktion geringfügig endothermer als die beiden DT-Kurven. Bei Letzteren ist die Konfiguration mit dem Deuterium in der endständigen Position energetisch etwas günstiger. Zur Beurteilung der genauen Lage empfiehlt es sich die Zahlen aus Tabelle 4.23 heranzuziehen.

**Tabelle 4.23:** Vergleich der relativen Reaktionsenthalpien in eV (thermisch,  $DCI^+$  0K) der verschiedenen Reaktionen.

Reaktionsschritt	PT	DT mit endständigem D	DT mit verbrückendem D
Start	0	0	0
Int1	-1.632	-1.659	-1.657
TS	-1.000	-1.024	-1.008
Int2	-1.241	-1.267	-1.253
Ende	-0.931	-0.957	-0.957

Die Unterschiede sind allerdings so gering, dass es sich anbietet die Differenzen zwischen den verschiedenen Pfaden in einer Tabelle aufzuführen. Dabei ist zu beachten, dass die Reihenfolge der Spalten getauscht wurde.

**Tabelle 4.24:** Differenzen der relativen Reaktionsenthalpien in meV (thermisch,  $DCI^+$  0K) der verschiedenen Reaktionen.

Reaktionsschritt	PT - DT mit verbrückendem D	DT verbrückend - endständig
Start	0	0
Int1	24.63	2.31
Int3	7.89	15.51
Int2	11.65	13.85
Ende	26.29	0

Die Energieunterschiede zwischen den drei möglichen Reaktionspfaden sind sehr gering. Eine Differenz zwischen den beiden Deuteronübertragungsreaktionen ist natürlich nur im Zwischen- und Übergangszuständen vorhanden. Allerdings sind die Unterschiede in einem Energiebereich, der auch bei dem theoretischen Niveau mit dem Basissatz kleiner ist als die Unsicherheit der Rechnungen.

Da der Energieunterschied zwischen DT und PT etwa den gleichen Wert beträgt wie der Energieunterschied der Minima in der Rotationsabhängigkeit, sollte als Zufall interpretiert werden. So genau sind die Rechnungen nicht, aber es könnte interessant sein in der Zukunft genauere Untersuchungen zu den Energiedifferenzen durchzuführen. Dafür müsste sowohl das theoretische Niveau, der Basissatz und auch das Programmpaket getauscht werden. In GAUSSIAN<sup>[168]</sup> sind die analytischen zweiten Ableitungen für Coupled Cluster nicht enthalten, die zur Optimierung von Übergangszuständen benötigt werden. Ein mögliches Programmpaket ist MOLPRO<sup>[189]</sup> unter Nutzung von QCISD(T) welches ähnlich zu CCSD(T) ist.

Dynamikrechnungen wären sehr wichtig um die kinetischen Unterschiede zwischen den Reaktionswegen zu studieren. Diese waren aber nicht Bestandteil dieser Arbeit.

## 4.5 $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$ - Reaktionssystem

### 4.5.1 Vorüberlegungen

Nach dem Umbau der Apparatur erfolgte auch der Wechsel des Reaktionssystems zu  $\text{HCl}^+$  mit  $\text{H}_2$  als Reaktionspartner. Die Überlegung hinter der Wahl dieses Systems liegt in der Unterscheidbarkeit der verschiedenen, theoretisch möglichen Reaktionen.

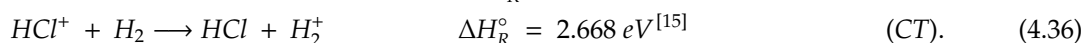
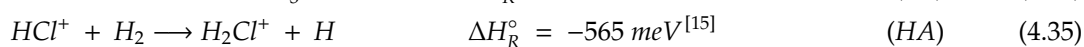
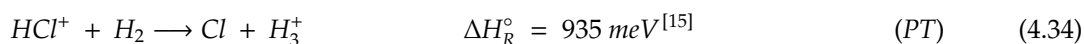
Im Falle der Selbstreaktion war es experimentell nur möglich, die Bildung von  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ -Ionen zu beobachten. Allerdings gibt es prinzipiell zwei verschiedene Routen, die zu diesem Produkt führen. Zum Einen die Protonenübertragung, die als die wahrscheinlichere angesehen wird, zum Anderen die Wasserstoffatomabstraktion. Diese beiden Pfade können mit dem experimentellen Aufbau nicht voneinander unterschieden werden.

Das Gleiche trifft auf die Ladungstransferreaktion zu. Das Produkt des Ladungstransfers ist im Reaktionssystem  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$  identisch mit dem Edukt und daher nicht differenziert zu betrachten.

Durch den Einsatz des deuterierten Chlorwasserstoffs in Kapitel 4.4 war es möglich den Ladungstransfer zu beobachten, da sich Edukt und Produkt voneinander unterscheiden.

Der Wechsel zum Reaktionssystem  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  soll die Unterscheidbarkeit auch des Protonentransfers von der Wasserstoffatomabstraktion herstellen.

Es sind die folgenden Reaktionen möglich:



In diesem Reaktionssystem ist im Vergleich zu den beiden vorherigen Systemen die Wasserstoffatomabstraktion thermodynamisch am günstigsten. Dies lässt sich mit dem gleichen Ansatz wie in Kapitel 4.3.1 verstehen.

Im  $\text{HCl}^+$  besitzt das Wasserstoffatom den geringeren Elektronegativitätswert und somit die größere positive Partialladung im Vergleich zum Chloratom. Das Wasserstoffmolekül hingegen ist unpolar. Wenn sich diese beiden Teilchen annähern und einen Übergangszustand bilden, so wird das Chloratom auch einen Teil der Elektrodichte aus dem  $\text{H}_2$  abziehen. Dadurch besitzen alle drei Wasserstoffatome eine

positive Partialladung. Somit ist es verständlich, dass die Bildung von  $\text{H}_3^+$  energetisch gehemmt ist. Bei der Bildung von  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  können sich die beiden Wasserstoffatome mit den positiven Partialladungen weiter voneinander entfernen. Das dritte Wasserstoffatom wird als ungeladenes Teilchen abgespalten.

Bezüglich der genutzten REMPI-Linien des  $\text{HCl}^+$  nebst Rotationsquantenzahlen und mittleren Rotationsenergien wird auf den Abschnitt 4.3.1 verwiesen. Im Rahmen der Vorüberlegungen für die Selbstreaktion von  $\text{HCl}^+$  sind diese dort schon dargestellt.

Zwei grundlegende Änderungen zu den vorangegangenen Experimenten sind die deutlich andere reduzierte Masse und der veränderte experimentelle Aufbau. Während in den beiden vorangegangenen Reaktionssystemen die Massen von Edukt und Produkt entweder gleich oder zumindest sehr ähnlich waren, tritt in diesem System ein deutlicher Unterschied auf.

Die reduzierten Massen betragen 18.25 u ( $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ ), 18.5 u ( $\text{DCl}^+ + \text{HCl}$ ) und 1.9 u ( $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$ ). Da jeweils das  $\text{H}/\text{DCl}^+$  mittels der elektrostatischen Linsen die Beschleunigung erfährt, berechnet sich die Stoßenergie im center-of-mass-System nach Gleichung 2.23. Während in den vorangegangenen Experimenten etwa die Hälfte der Laborenergie des Molekülions auch für die Reaktion zur Verfügung stand, sind es beim neuen System nur noch etwa 5%. Dadurch ist es möglich, deutlich niedrigere Stoßenergien im center-of-mass-System zu realisieren (siehe Tabelle 4.1).

Der zweite Unterschied liegt im veränderten experimentellen Aufbau. Durch den Einsatz der Multichannelscalerkarte sollte das Signal-zu-Rauschverhältnis nahezu unendlich sein, da das Rauschen quasi immer unterhalb der Triggerschwelle liegt. Eine korrekte Einstellung der MCS-Karte und ausreichend hohe Detektorsignale sind die Voraussetzung dafür.

Selbst dieses hohe Signal-zu-Rauschverhältnis gewährleistet aber keine sehr kleine Standardabweichung auf den hohen Pumplinien. In aller Regel ist die Anzahl der erzeugten Ionen so gering, dass rein statistische Schwankungen in den detektierten Signalen auftreten müssen. In manchen Fällen fand die Detektion von lediglich 30 Ionen bei 300 Laserpulsen statt.

Zusätzlich entfällt auch der potentielle Fehler durch die Umrechnung der Verstärkerstufen des Channeltrons, welche bei der Multiplierkalibration (Kapitel 3.6.2) erwähnt worden sind.

Eine weitere Veränderung im experimentellen Aufbau ist der Umbau des Ionisations-

bereichs. Der REMPI-Prozess findet auf Grund der Ionisationswahrscheinlichkeit zum Großteil im linearen Oktopol der Ionisationskammer statt. Dadurch soll die Sammlungseffizienz in der Ionisationszone erhöht werden (siehe Abbildung 4.15). Allerdings ist auch die Stärke des beschleunigenden Felds abhängig von der Entfernung der Oktopolachse. Dies führt zu einer Verbreiterung der Energieunschärfe bezogen auf die Translation. Dazu sind bereits die Ergebnisse der Voruntersuchungen im Unterkapitel 4.2 dargestellt.

Es erfolgt eine kurze Diskussion der Standardabweichung der Messwerte im Vergleich zur ursprünglichen Apparatur. Da es sich nicht um das gleiche Reaktionssystem handelt, sind die Ergebnisse als nicht zwingend allgemein gültig zu verstehen, geben aber einen Indiz für eine mögliche Veränderung. Verglichen werden das Reaktionssystem, welches unmittelbar vor dem Umbau gemessen wurde  $\text{DCI}^+ + \text{HCl}$  mit den Ergebnissen nach dem Umbau für  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$ .

Zur etwas besseren Vergleichbarkeit werden die Ergebnisse der DT-Reaktion  $\text{DCI}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{HDCI}^+ + \text{Cl}$  mit  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$  auf den ersten fünf Pumplinien herangezogen. Es handelt sich in beiden Fällen um eine ähnliche Reaktion und die gleiche Anzahl von Pumplinien. Allerdings ist im DCI-Fall die R(5)-Linie noch nicht die Grenze des Messbereichs gewesen, weshalb höhere Ionensignale und ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erwarten sind.

Zuerst sind gemittelten Standardabweichungen eines Messpunktes an einem Messtag für die verschiedenen Stoßenergie bei den Pumplinien R(1) bis R(5) in Tabelle 4.25 aufgeführt. Diese Werte geben ein Mass für die Schwankungen der Wirkungsquerschnitte für einen Messpunkt an einem Messtag.

Des Weiteren sind für die Messungen von der Reaktion  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$  in einer zusätzlichen Auswertung die Ionensignale mit dem reziproken Faktor der Laserenergie zum Quadrat korrigiert. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der Laserintensität ist, sollte diese Auswertung eine Schwankung der Laserintensität kompensieren.

**Tabelle 4.25:** Relative Standardabweichungen der Messung von Wirkungsquerschnitten an einem Messtag der beiden Reaktionssysteme. Für das Reaktionssystem mit  $H_2$  zusätzlich die Korrektur gegen die Laserenergie.

DCI <sup>+</sup> -System		H <sub>2</sub> -System		
$E_{cm}$	relative STD	$E_{cm}$	ohne $E_{Laser}$ -Korr. relative STD	mit $E_{Laser}$ -Korr. relative STD
0.2 eV	9.79 %	0.063 eV	7.79 %	7.66 %
0.5 eV	12.30 %	0.262 eV	5.54 %	5.25 %
0.75 eV	11.38 %	0.745 eV	10.81 %	10.53 %
1.0 eV	10.23 %			
1.5 eV	14.33 %			
2.0 eV	18.00 %			

Ausgehend von den Werten in Tabelle 4.25 kann der Schluss gezogen werden, dass die Umbaumaßnahmen zu einer Verbesserung der Messpräzision führen. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die Korrektur der Werte gegen die Laserenergie nur eine geringfügige Verbesserung der relativen Standardabweichung bewirkt.

Das bedeutet, dass die Messergebnisse für einen Messpunkt an einem Tag reproduzierbarer und zuverlässiger sind, aber die Schwankungen zwischen verschiedenen Messtagen im Zweifel unberührt davon ist.

**Tabelle 4.26:** Relative Standardabweichungen der gemittelten  $\sigma$  der beiden Reaktionssysteme. Für das Reaktionssystem mit  $H_2$  zusätzlich die Korrektur gegen die Laserenergie.

DCI <sup>+</sup> -System		H <sub>2</sub> -System		
$E_{cm}$	relative STD	$E_{cm}$	ohne $E_{Laser}$ -Korr. relative STD	mit $E_{Laser}$ -Korr. relative STD
0.2 eV	10.42 %	0.063 eV	9.42 %	9.91 %
0.5 eV	18.34 %	0.262 eV	14.85 %	14.68 %
0.75 eV	10.85 %	0.745 eV	19.30 %	18.89 %
1.0 eV	12.02 %			
1.5 eV	16.18 %			
2.0 eV	10.93 %			

In Tabelle 4.26 sind für die entsprechenden Systeme die gemittelten relativen Standardabweichungen je Stoßenergie aufgeführt. Es gilt zu beachten, dass hier nicht die Einzelwerte aller Messungen, sondern nur die „Tagesmittelwerte“ betrachtet werden - also die Abweichungen der Wirkungsquerschnitte zwischen verschiedenen Messtagen. Dadurch ist die Anzahl der Werte um einen Faktor vier kleiner.

In dieser Darstellung ist der Unterschied zwischen den mittels Laserenergie korrigierten und nicht korrigierten Werten noch geringer. Das kommt unter anderem daher, dass bei  $E_{cm} = 0.063$  eV die korrigierten Werte eine größere Standardabweichung aufweisen als die unkorrigierten. Im Vergleich zwischen den beiden Reaktionssystemen ist der

Unterschied kaum noch vorhanden bzw. das Reaktionssystem mit  $\text{H}_2$  zeigt größere Schwankungen. Zu dieser Tatsache könnte aber auch die Auswahl der Pumplinien beitragen. Im DCI-System ist die R(5)-Linie noch nicht die letzte messbare Linie im Rahmen dieses Experimentes. In dem Reaktionssystem von  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  hingegen konnten teilweise nur zwölf  $\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen in 300 Laserpulsen unter Verwendung eben jener R(5)-Linie detektiert werden. Somit sind die Schwankungen zwischen den einzelnen Messtagen deutlich größer als die Fehler, welche durch eine fluktuierende Laserenergie entstehen.

#### 4.5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die nachfolgenden Massenscans, sowie einige erste Wirkungsquerschnittsmessungen, wurden während der Bachelorarbeit von Sebastian Schmidt<sup>[156]</sup> durchgeführt. Seine Messungen von den Wirkungsquerschnitten sind allerdings nicht in den später dargestellten Kurven enthalten, da geringfügige Unterschiede in der Messdurchführung vorhanden sind.

Im ersten Teil der Arbeiten zu diesem Reaktionssystem erfolgte die Aufnahme verschiedener Massenscans, um die zu erfassenden Masse-zu-Ladungsverhältnisse zu ermitteln.

Es ist zu erwarten, dass Signale bei den Werten 1, 2 und 3 - sowie 35, 36, 37, 38 und 39 zu sehen sind. Diese würden den verschiedenen Ionen aus den Gleichungen 4.34-4.36 entsprechen. Auf Grund der Energetik der verschiedenen Reaktionen besteht auch die Vermutung, dass nicht alle Produktsignale bei allen Stoßenergien im Spektrum auftauchen werden. Die Annahme ist, dass die endothermen Reaktionen erst bei höheren Stoßenergien beobachtbar sind.



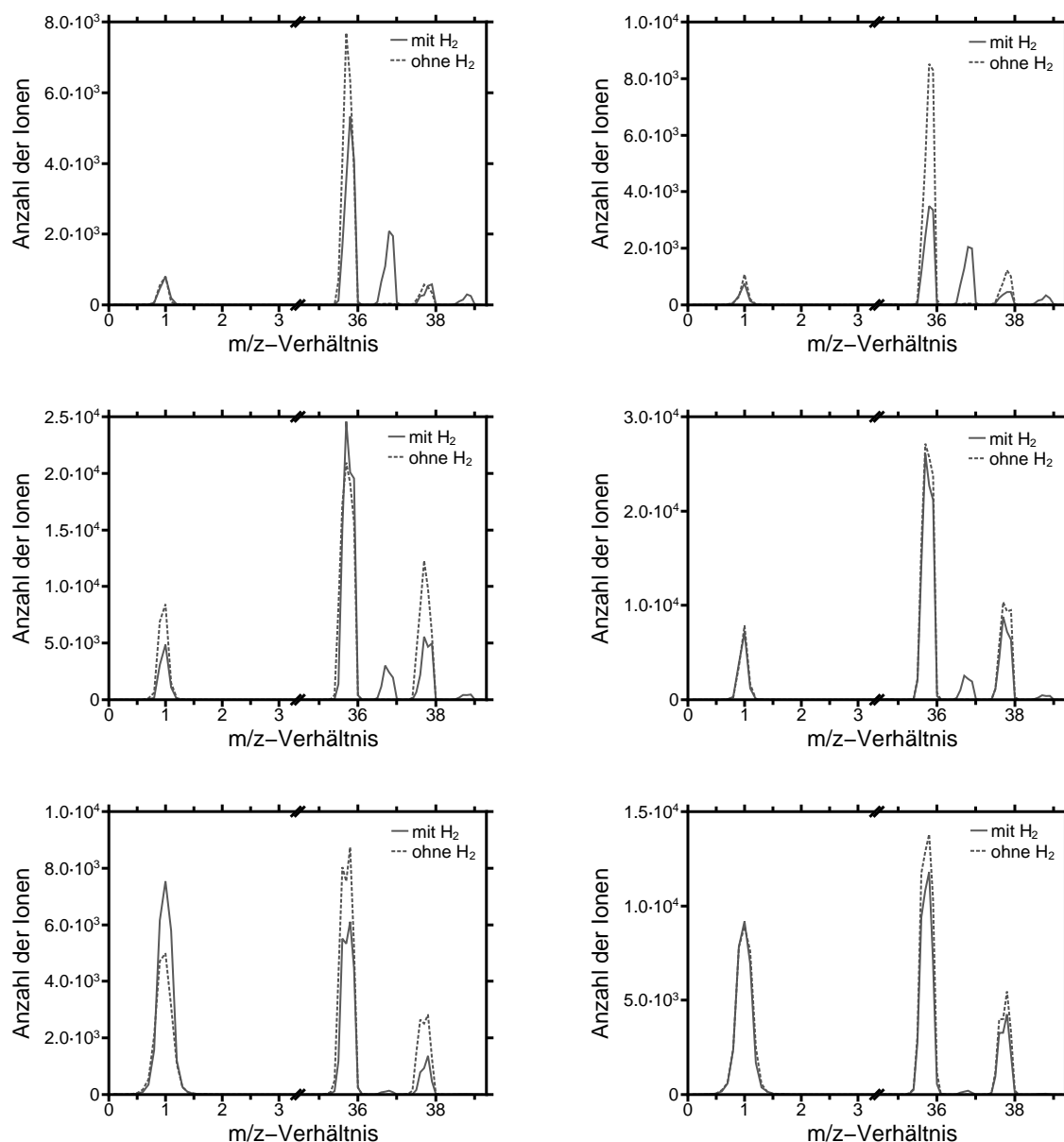
**Tabelle 4.27:** Übersicht der zu erwartenden Ionen.

m/z-Verhältnis	Spezies
1	$H^+$
2	$H_2^+$
3	$H_3^+$
35	$^{35}Cl^+$
36	$H^{35}Cl^+$
37	$^{37}Cl^+; H_2^{35}Cl^+$
38	$H^{37}Cl^+$
39	$H_2^{37}Cl^+$

Zusätzlich sollen Quanteneffekte bei der Ermittlung der auftretenden Spezies möglichst als Fehlerquelle ausgeschlossen werden, weshalb verschiedene Pumplinien zum Einsatz kommen. Mit dem Quanteneffekt ist in diesem Zusammenhang die Parität des Wasserstoffatoms/moleküls (ortho, para) gemeint<sup>[190,191]</sup>. Durch die Verwendung der R(2)-Pumplinie neben der R(1)-Pumplinie haben die erzeugten Ionen bevorzugt mal die positive (R(1)) und mal die negative Parität (R(2)).

In der Übersichtsabbildung 4.59 sind Massenspektren bei verschiedenen Stoßenergien auf den Pumplinien R(1) und R(2) gegenüber gestellt. Die entsprechenden Messungen sind einmal mit  $H_2$ -Gas in der Reaktionszone und einmal ohne erfolgt.

Diese Vorgehensweise soll Informationen darüber liefern, ob die verschiedenen Signale aus einer Reaktion mit dem Wasserstoffgas entspringen. Eine andere Option wäre die Selbstreaktion der Eduktionen, wobei in der Reaktionszone ein Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar vorherrscht.



**Abbildung 4.59:** Massenscans auf den Pumplinien R(1) (links) und R(2) (rechts), die L1-Linsenspannung beträgt in der ersten Zeile 1 V, dann 10 V und in der letzten Zeile 40 V.

In Abbildung 4.59 sind deutlich zwei Peaks bei  $m/z \approx 37$  und  $39$  zu erkennen, die nur mit  $\text{H}_2$ -Gas in der Reaktionszone auftreten. Diese entsprechen  $\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$  bzw.  $\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$ . Es sind also die Produktionen der HA-Reaktion des Reaktionssystems. Die anderen drei Peaks treten auch ohne Wasserstoffgas in der Reaktionszone auf und stammen somit aus der Reaktion von  $\text{HCl}^+$  mit  $\text{HCl}$ .

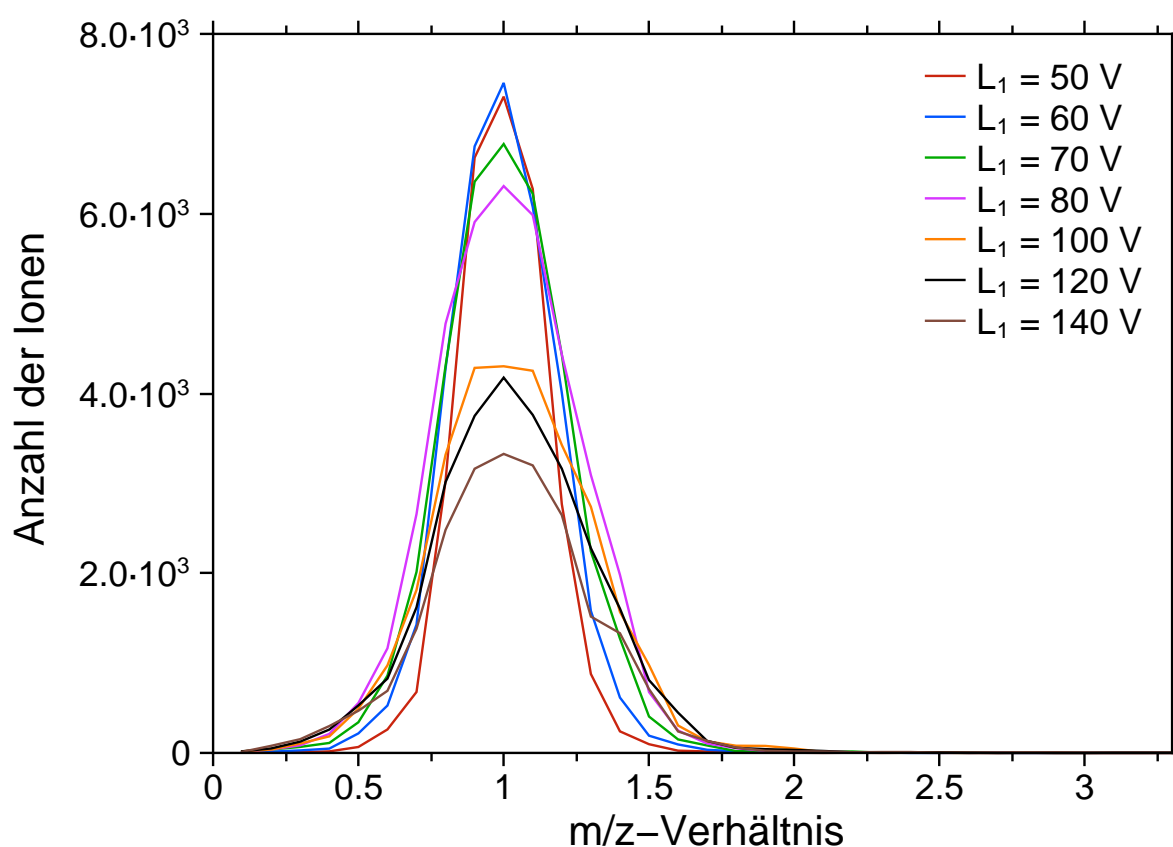
Die Signale bei  $m/z$ -Verhältnissen von  $\approx 36$  und  $38$  entsprechen den beiden Edukten  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  und  $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ . Es ist allerdings auch der große Peak bei  $m/z = 1$  auffällig. Dieser konnte in den vorangegangenen Systemen nicht beobachtet werden, obwohl ebenfalls

mit  $\text{HCl}^+$ - bzw.  $\text{DCI}^+$  als Eduktionen gearbeitet wurde.

Als wahrscheinlichste Quelle dieses Signals ist die Dissoziation der Eduktionen anzusehen. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass die Aufspaltung in  $\text{Cl}^+$  und  $\text{H}$  energetisch günstiger ist<sup>[80]</sup>. In den vorherigen Reaktionssystemen sind auch  $\text{Cl}^+$ -Signale gemessen worden, aber keine  $\text{H}^+$ -Signale.

Diese Signale stellen also den Beweis dar, dass sehr leichte Teilchen geführt und detektiert werden können. Damit wurde die Sammlungseffizienz von Teilchen kleiner  $m/z$ -Verhältnisse durch den Umbau deutlich erhöht und eröffnet neue Möglichkeiten bei zukünftigen Experimenten.

Weiterhin ist bereits in den Massenscans zu erkennen, dass die beobachteten Produktsignale mit der Zunahme der Stoßenergie abnehmen. Für  $E_{cm} = 0.745$  eV sind die Produktsignale bereits sehr klein. In allen Massenscans konnten aber noch keine Produktionen der anderen beiden Reaktionen (PT, CT) beobachtet werden, so dass Messungen mit höherer Stoßenergie stattfanden.



**Abbildung 4.60:** Darstellung der Massenscans für niedrige  $m/z$ -Verhältnisse bei  $L_1$ -Linsenspannungen im Bereich von 50 bis 140 V.

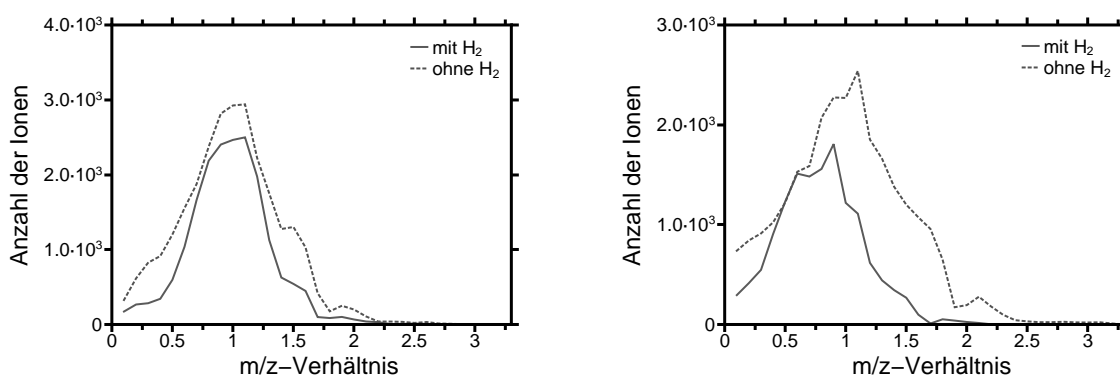
In diesen Massenscans in Abbildung 4.60 konnten ebenfalls keine Produktsignale der anderen beiden Reaktionen gesehen werden. Als Folge davon kamen noch höhere Linsenspannungen und damit noch größere kinetische Energien zum Einsatz - jedoch ohne den erhofften Erfolg.

Es ist allerdings auch in den Massenscans sehr gut zu erkennen, dass das  $\text{H}^+$ -Signal mit zunehmender kinetischer Energie des Eduktions bezüglich seines Maximalwertes abnimmt und in der Breite zunimmt.

Die Abnahme in der Signalthöhe könnte mit schlechteren Führungseigenschaften der Multipole zusammenhängen. Diese sind für eine bestimmte kinetische Energie eingestellt worden und deshalb könnte eine Erhöhung der rf-Amplitude diesem Effekt entgegenwirken. Allerdings sind bei den hohen kinetischen Energien auch stärkere Kräfte zur Führung der Ionen nötig, was besonders zwischen den Bauteilen (Multipolen, Linsen) zu einem Verlust von Ionen führen kann.

Die Zunahme der Breite der Signale lässt sich möglicherweise über einen ähnlichen Ansatz erklären, wenn das QMS betrachtet wird. Die Auftrennung der Ionen verschiedener  $m/z$ -Verhältnisse erfolgt über die Wechselwirkung mit dem Quadrupolfeld. Da die stabile Führung der Teilchen unter anderem von der kinetischen Energie der Ionen abhängig ist, könnte das die Reduktion des Auflösungsvermögens erklären.

Im Rahmen weiterer Studien - besonders wenn solche Signale explizit gemessen werden sollen - bedarf es einer Optimierung der QMS-Einstellungen für die hohen kinetischen Energien. Allerdings können diese Effekte vermutlich nicht stark genug sein um zu einer Nichtdetektion vorhandener Produktionen der anderen Reaktionen zu führen.



**Abbildung 4.61:** Massenscans für die beiden höchsten Beschleunigungsspannungen, jeweils einmal mit und ohne  $\text{H}_2$  in der Reaktionskammer.

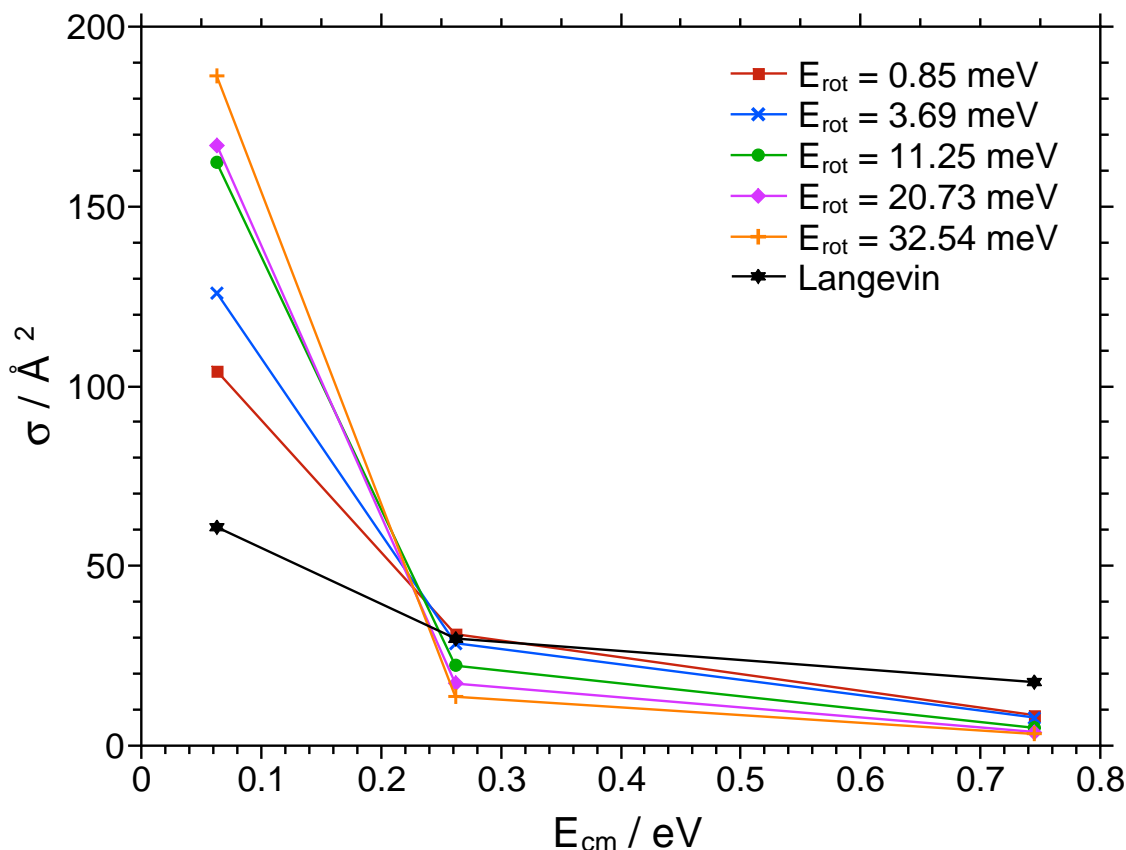
Bei der Messung der beiden höchsten Stoßenergien sind sehr kleine Signale bei einem  $m/z$ -Verhältnis von zwei in den Massenspektren zu sehen. Es erfolgten daraufhin die Kontrollmessungen ohne  $H_2$ -Gas in der Reaktionskammer, so dass diese Peaks nicht als Produktsignal interpretiert werden können.

Bei keiner gemessenen Stoßenergie erfolgte die Erfassung von Produktionensignalen der Ladungstransferreaktion und der Protonenübertragungsreaktion. Die Verwendung der R(2)-Pumplinie führte nicht zu einer qualitativen Veränderung der erhaltenen Ergebnisse. Worin die Ursache für das Nichtdetektieren von  $H_2^+$  und  $H_3^+$  liegt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Bezüglich der experimentellen Rahmenbedingungen sei gesagt, dass durch die Detektion der Protonen die anderen Signale definitiv im Erfassungsbereich des QMS liegen müssen. Eventuell sind die Produktionensignale so klein, dass eine gezielte Optimierung der QMS-Spannungen notwendig ist, um die Produktionensignale zu finden. Für die Optimierung eines Signals ist allerdings zumindest ein kleines Signal an der gewünschten Stelle von Vorteil. Ohne dieses Signal ist es sehr schwierig eine Optimierung durchzuführen, besonders wenn nicht sicher ist, ob nicht ein anderes Problem im Experiment die Detektion der Ionen verhindert.

Eine weitere Möglichkeit stellt eine Nachfolgereaktion dar, welche allerdings so effizient ablaufen müsste, dass alle Produktionen umgesetzt werden. Dafür kommt eigentlich eine Dissoziation zu  $H^+$  und  $H$  bzw.  $H_2$  nur in Frage, da keine anderen Ionen in den Massenspektren detektiert wurden. Es war allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich genügend Experimente durchzuführen um diese Hypothese zu überprüfen. Einen Hinweis geben aber die  $H^+$ -Signale, welche später in diesem Kapitel diskutiert werden.

Nachfolgend findet die Darlegung der Wirkungsquerschnittsmessungen zur Wasserstoffatomabstraktion statt. Begonnen wird erneut mit der Abhängigkeit der Reaktion von der Stoßenergie.



**Abbildung 4.62:** Erhaltene Wirkungsquerschnitte für die HA in Abhängigkeit von der Stoßenergie und die berechneten Werte mittels der Langevintheorie<sup>[21]</sup>.

Als eines der ersten Merkmale von Abbildung 4.62 fallen die sehr hohen Wirkungsquerschnitte bei der kleinsten gemessenen Stoßenergie auf. Diese liegen um bis zu einem Faktor von acht über den bisher in dieser Arbeit präsentierten  $\sigma$ . Die betrachtete Stoßenergie ist allerdings auch signifikant geringer ( $E_{cm} = 0.063 \text{ eV}$ ).

Des Weiteren bestätigt diese Darstellung erneut das Abnehmen der Wirkungsquerschnitte mit Erhöhung der Stoßenergie. Dieses Verhalten konnte bis jetzt bei der PT, DT und HA beobachtet werden, es handelt sich bei allen um exotherme Teilchenübertragungsreaktionen.

Der Abfall des Wirkungsquerschnitts ist sehr deutlich, so dass bei der zweiten gemessenen Stoßenergie die Werte bereits wieder im Bereich der vorherigen Reaktionen liegen. Dabei gilt, dass auch diese Stoßenergie etwa den gleichen Wert hat wie sonst die kleinste gemessene (0.2 eV). Allgemein beträgt der Abfall des Wirkungsquerschnittes im Bereich der gemessenen Kollisionsenergien zwischen 92 % und 98 %.

Wenn zum Vergleich der experimentellen Daten auch die Werte für  $\sigma$  aus Langevintheorie betrachtet werden, fällt auf, dass die gemessenen Wirkungsquerschnitte teilweise

größer sind. Gerade für die niedrigste gemessene Stoßenergie von 0.063 eV trifft diese Aussage zu. Das wäre prinzipiell noch nicht so unerklärlich, da schon an verschiedenen Stellen in der Arbeit auf Näherungen in der Langevintheorie hingewiesen wurde, aber es tritt eine Änderung auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass ein reaktionsfördernder Einfluss an Bedeutung verliert und somit die experimentellen Messwerte kleiner werden als die theoretischen aus der Langevintheorie.

Eine Betrachtung der Reaktion mit der ADO-Theorie<sup>[24,25]</sup> und der parametrisierten Weiterentwicklung von Su<sup>[40]</sup> entfällt, da diese nur für polare Neutralteilchen aufgestellt wurden. Das Wasserstoffmolekül hingegen ist im Grundzustand unpolar.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass sich zwischen der niedrigsten und mittleren Stoßenergien die Kurven kreuzen. Ob dies unter Umständen sogar in einem Punkt ist, kann auf Grund der Messdatenlage nicht geklärt werden und würde weiterer Untersuchungen bedürfen. Allerdings deutet dieses Verhalten auf eine veränderte Abhängigkeit von der Rotationsanregung hin. Diese wird in Abbildung 4.63 explizit dargestellt.

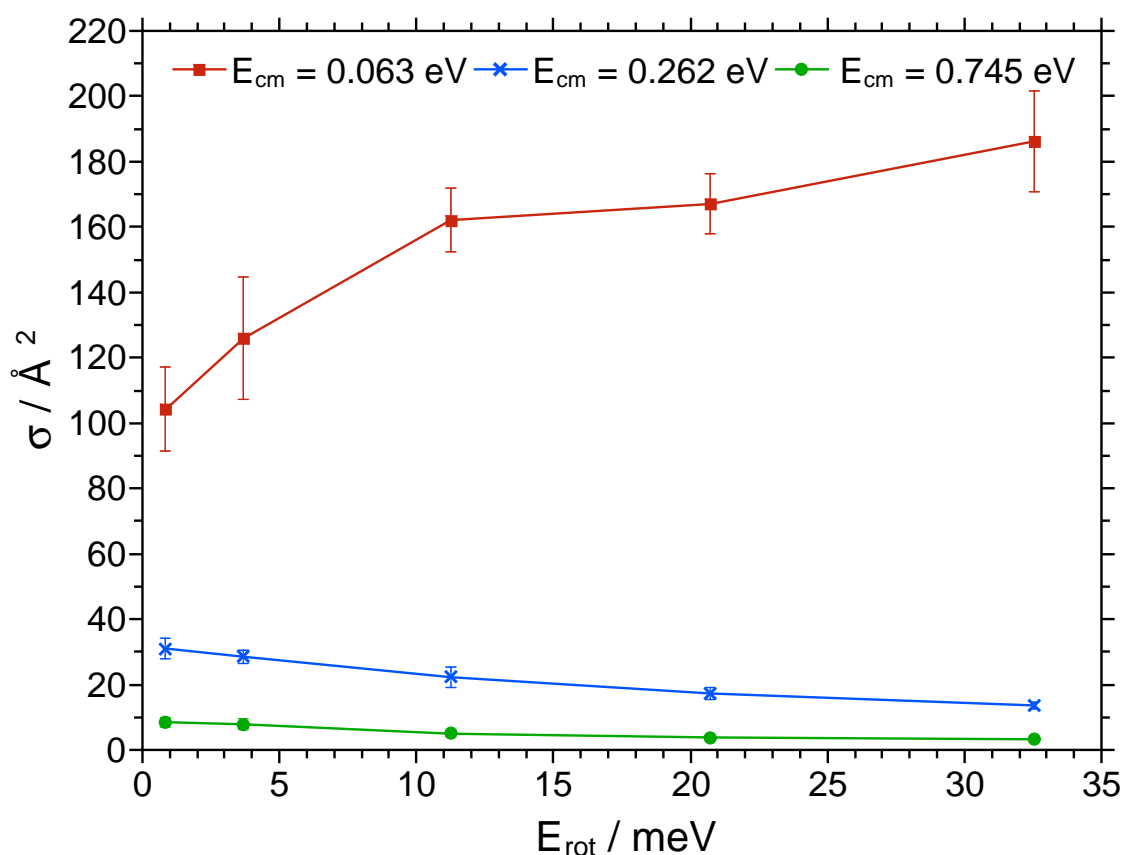


Abbildung 4.63: Wirkungsquerschnitte für die HA in Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie.

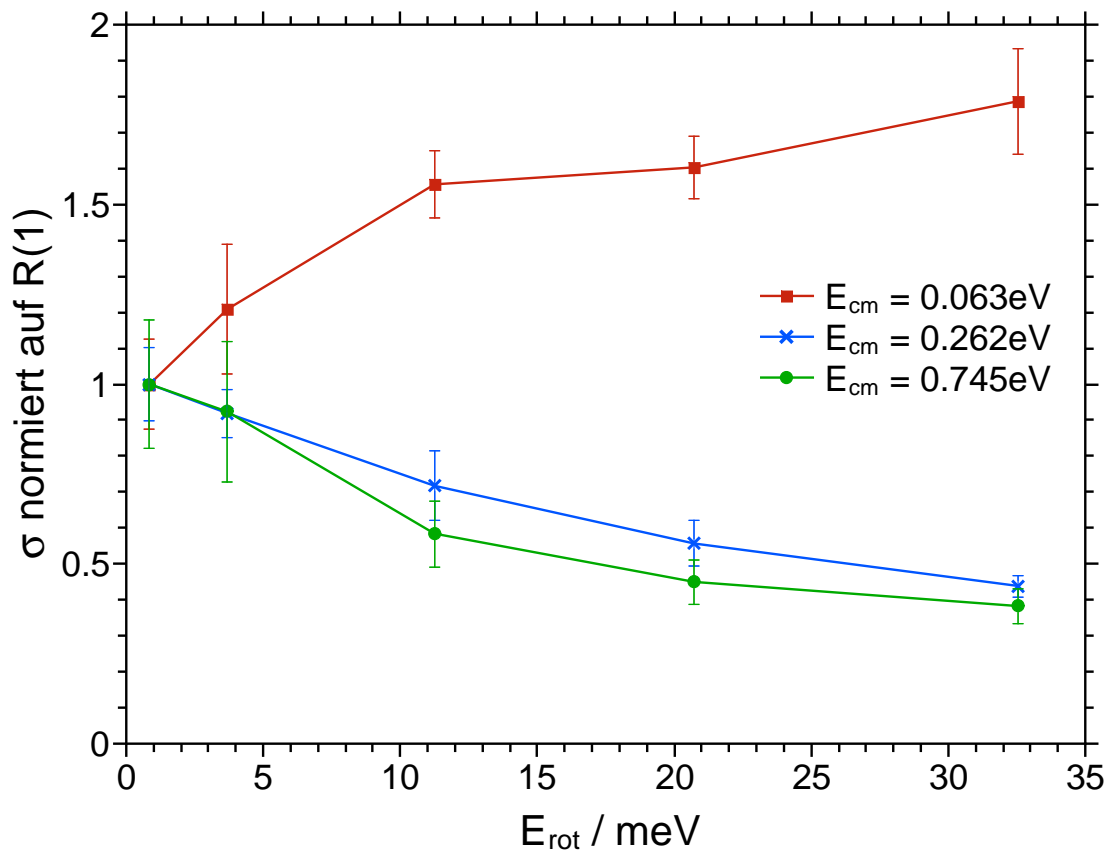
Die Fehlerbalken sind für alle drei Kurven eingezeichnet, aber auf Grund der Skalierung für die beiden höheren Stoßenergien meist kleiner als die Symbole.

In der Darstellung sind deutlich die Unterschiede zwischen der kleinsten Stoßenergie und den beiden anderen zu erkennen. Das bezieht sich zum einen auf die absoluten Werte, zum anderen auf die Relativen. Während für die niedrigste Stoßenergie der Wirkungsquerschnitt für die Wasserstoffabstraktionsreaktion deutlich ansteigt, sinken die  $\sigma$ -Werte für die anderen beiden Kollisionsenergien.

An der Stelle sei nochmal an den Vergleich mit den theoretischen Werten der Langevintheorie erinnert. Die experimentellen Kurven und die theoretischen Werte besitzen einen Schnittpunkt bei der mittleren Stoßenergie, wobei für die höheren Rotationsanregungen der Schnittpunkt bei  $E_{cm} < 0.262$  eV auftraten. An dieser Stelle ist über die Änderung eines in der Langevintheorie vernachlässigten Einfluss spekuliert worden, welcher auch die Änderung der Rotationsabhängigkeit erklären könnte.

Die genauen Verhältnisse der Rotationsabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte sind in Abbildung 4.64 dargestellt. Es zeigt sich, wie in den Graphen 4.62 und 4.63 ein deutlicher Unterschied zwischen der niedrigsten und mittleren Stoßenergie. Gekoppelt mit der Veränderung der Abhängigkeit, wäre es für die Zukunft interessant noch zwei/drei Messkurven im Bereich zwischen  $E_{cm} = 0.063$  eV und  $E_{cm} = 0.262$  eV aufzunehmen. Rein theoretisch wäre es möglich, dass es einen Punkt gibt für den die Abhängigkeit von der Rotationsanregung sich verändert. Genauso wäre eine graduelle Beeinflussung der Rotationsabhängigkeit durch die Stoßenergie denkbar. Ein weiteren Indiz dafür könnte ebenfalls die normierte Auftragung liefern.





**Abbildung 4.64:** Auf R(1) normierte Wirkungsquerschnitte für die HA in Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie.

Die Normierung der Wirkungsquerschnitte erfolgte auf die Werte der ersten Pumplinie (R(1)). Die Fehlerbalken sind ebenfalls auf den Wirkungsquerschnitt von R(1) normiert. In dieser Auftragung sind die Abweichungen auch für die beiden höheren Stoßenergien erkennbar.

Zeitgleich bestätigen sich die vorab schon beobachteten Trends auch unter Berücksichtigung eben jener Fehlerbalken. So gilt zum Beispiel, dass selbst bei Addition der Standardabweichungen für R(2) und R(3) für die niedrigste kinetische Energie der Abstand zwischen den  $\sigma$ -Werten größer ist. Das gleiche Bild ergibt sich auch für die anderen beiden Stoßenergien beim Vergleich verschiedener Pumplinien.

Die Trends für  $\sigma$  sind damit als signifikant zu betrachten. Dabei steigt der Wirkungsquerschnitt für  $E_{\text{cm}} = 0.063 \text{ eV}$  um knapp 80% bei der Messung von R(1) zu R(5). Bei den beiden anderen Stoßenergien fällt  $\sigma$  hingegen auf etwa 44% ( $E_{\text{cm}} = 0.262 \text{ eV}$ ) bzw. 38% ( $E_{\text{cm}} = 0.745 \text{ eV}$ ).

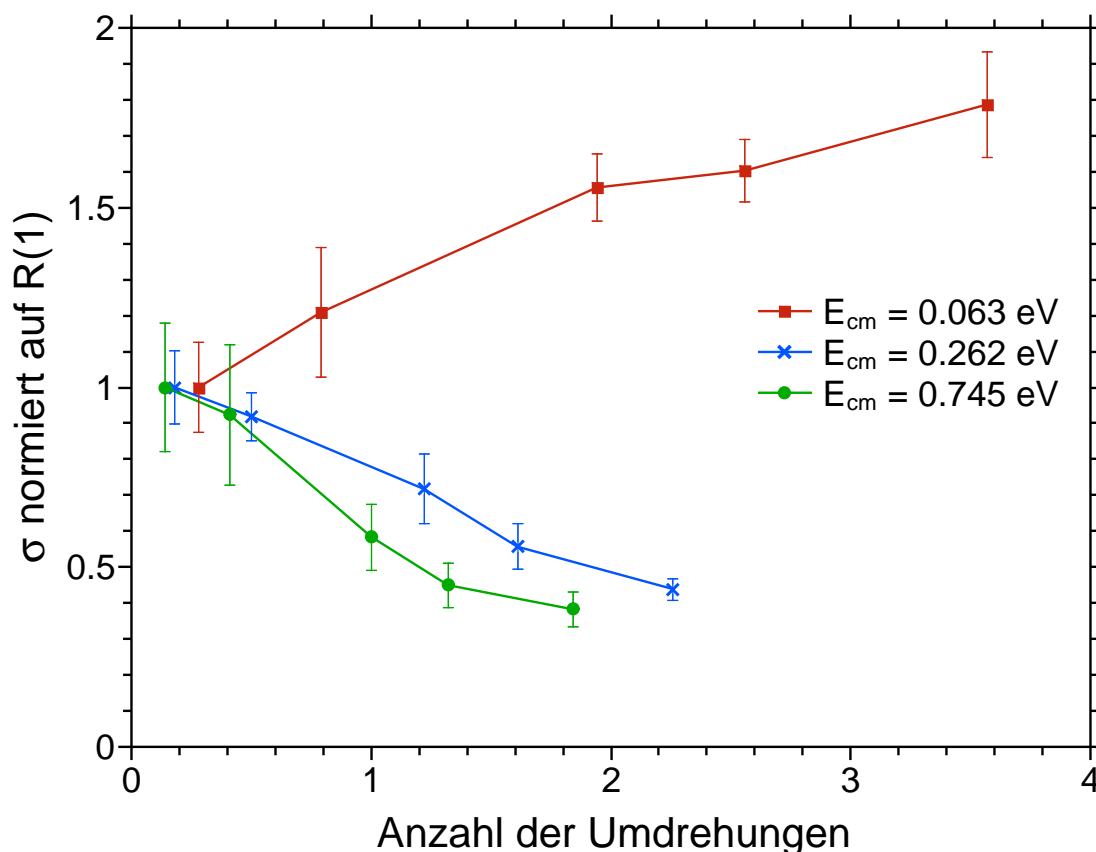
Damit fallen die Wirkungsquerschnitte stärker als in den vorangegangenen Systemen, allerdings ist der Bereich der Kollisionsenergie hier ein anderer. Innerhalb der ge-

messenen Stoßenergiebereiche zeigt die HA-Reaktion für das System  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  den größten Effekt der Rotationsanregung auf den Wirkungsquerschnitt.

Des Weiteren sind sich die Kurvenverläufe der beiden höheren Stoßenergien relativ ähnlich, wobei sich zumindest die Fehlerbalken stets teilweise überlagern. Dies kann möglicherweise an den niedrigen Wirkungsquerschnitten (und damit Nähe der Werte zueinander) liegen.

Es wäre möglich, dass es zwei Arten des Rotationseffektes gibt - eine mit steigendem Wirkungsquerschnitt und eine mit sinkendem Wirkungsquerschnitt bei steigender Rotationsanregung. Die Unterscheidung welcher der Rotationseffekte dominiert, könnte z.B. durch eine Art Gesamtenergie bestimmt werden, wie Sathyamurthy es 1983 beschrieben hat<sup>[60]</sup>. Um eine begründete Aussage zu treffen sind weitere Untersuchungen notwendig, welche im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich waren. Dazu zählt die Messung weiterer Stoßenergien, wie auch der Einsatz von  $\text{DCI}^+$  als Eduktion. Zeitgleich wäre auch eine Vergrößerung des Messbereiches sehr interessant. Besonders kleinere Stoßenergien bzw. größere Rotationsenergien wären wünschenswert.

Vergleichend zu den beiden vorherigen untersuchten Reaktionssystemen konnte in keinem der beiden Kurvenverläufe der höheren Stoßenergien ein Wiederanstieg beobachtet werden. Damit bleibt die Frage, ob das Minimum des Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit der mittleren Rotationsenergie im Fall der Selbstreaktion von  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$  etwas reaktionsspezifisches ist. Alternativ bleibt die Möglichkeit, dass in den beiden letzten Reaktionssystemen die Kombination der experimentellen Parameter nicht gepasst haben um den Punkt des Minimums zu messen. Dabei wäre z. B. eine zu niedrige mittlere Rotationsenergie oder die Stoßenergie als mögliche Ursachen zu nennen.

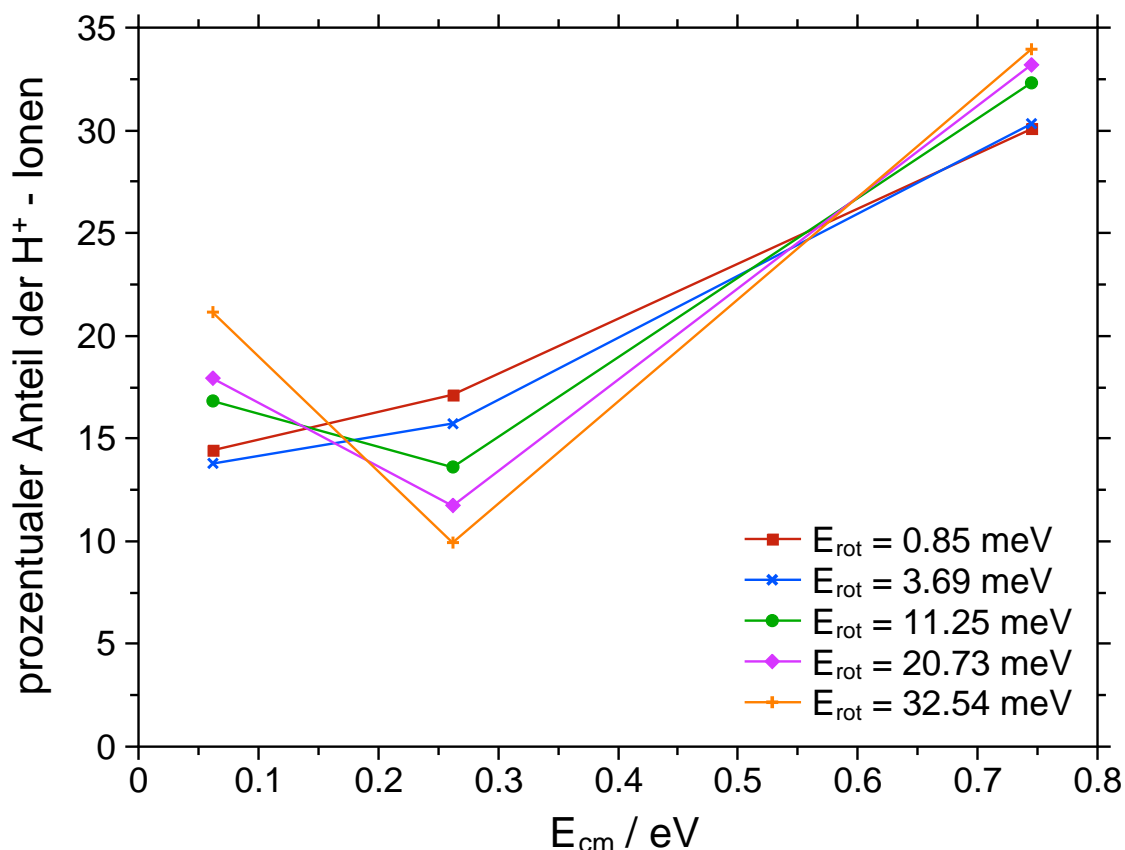


**Abbildung 4.65:** Auf  $R(1)$  normierte Wirkungsquerschnitte für die HA in Abhängigkeit von der Anzahl der Umdrehungen bei der Annäherung des Ions an das Molekül.

In Auftragung 4.65 sind die Wirkungsquerschnitte gegen die Anzahl der Umdrehungen vor einem möglichen Stoß aufgetragen. Diese Art der Darstellung führte im System der Reaktion von  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$  dazu, dass die Anfangsbereiche der Kurven übereinander lagen. In dieser Auftragung vergrößert sich der Abstand zwischen den beiden Kurven für die höheren Translationsenergien und auch zu  $E_{cm} = 0.063 \text{ eV}$ .

Es soll aber nochmal auf den starken Anstieg des Wirkungsquerschnittes für  $E_{cm} = 0.063 \text{ eV}$  und die hohen erreichten Werte (knapp  $200 \text{ \AA}^2$ ) hingewiesen werden. Diese beiden Ergebnisse sind vor dem Umbau im Rahmen der Experimente an der Apparatur noch nicht erhalten worden. Gerade der deutliche Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit der Rotationsanregung ist auch in der Literatur nur selten beschrieben worden<sup>[55]</sup>. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse schließen zwei Auftragungen zur Bildung von  $\text{H}^+$  ab. Die dargestellten Ergebnisse stammen aus den Wirkungsquerschnittsmessungen der HA-Reaktion. Die Erfassung des Signals ist in die Messroutine integriert wurden, obwohl es nicht für die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte der HA-Reaktion notwendig ist.

Als Annahme gilt dabei, dass  $\text{H}^+$  sich durch eine weitere Aufnahme von Photonen aus  $\text{HCl}^+$ -Ionen im Laserfokus bildet. Unter Nutzung der Annahme würden damit die beiden Reaktionen (Bildung von  $\text{H}^+$  und  $\text{HA}$ ) auch nicht in direkter Konkurrenz stehen. Die Entstehung von  $\text{H}^+$  findet somit vor der Reaktionszone statt. Diese Grundannahme vereinfacht somit auch radikal die Auswertung, da zwei komplett getrennte Reaktionen zu beschreiben sind.



**Abbildung 4.66:** Prozentualer Anteil des  $\text{H}^+$ -Ionensignal vom Gesamtionensignal in Abhängigkeit von der Stoßenergie des Reaktionssystems.

Gemäß der Vorüberlegungen und Annahmen dürften sich die Wirkungsquerschnitte nicht verändern, wenn eine Variation der Parameter stattfindet. In Abbildung 4.66 sind die relativen Anteile der  $\text{H}^+$  am Gesamtionensignal bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen, also kinetischen Energien, aufgetragen.

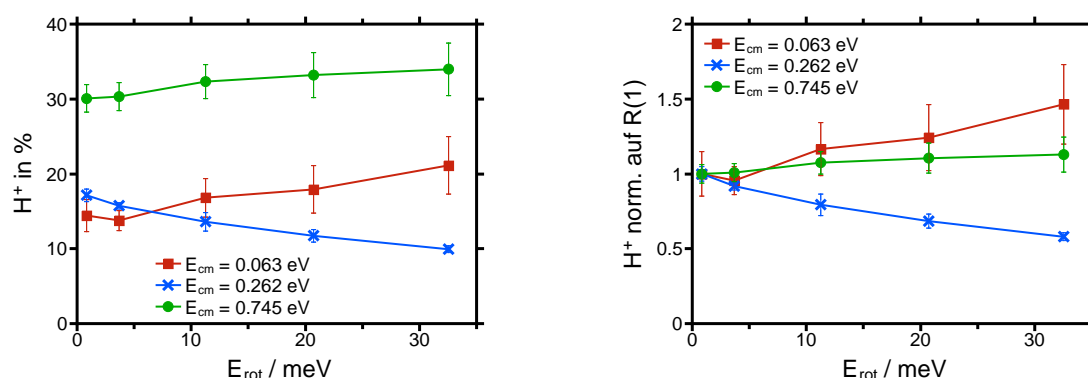
Aus der Darstellung geht hervor, dass sich je nach betrachteter Rotationsanregung die Anteile bei Erhöhung der kinetischen Energie bis zu verdoppeln. Genauer gesagt steigt der Anteil um mindestens 60% und maximal 120 %.

Diese Fakten stellen das Bild in Frage, ob  $\text{H}^+$  nur im Laserfokus seinen Ursprung gebil-

det wird. Wenn das der Fall ist, dann würde nur noch ein Abfall des  $H^+$ -Signalanteils mit steigender Translationsenergie erklärbar sein. Dies könnte über die geringere Flugzeit und damit einer kürzeren Zeit zur Dissoziation verstanden werden.

Ein Anstieg mit steigender kinetischer Energie der Ionen wäre bei einer instabilen Spezies oder einem Reaktionsprodukt via eines Stoßes zu erklären. Die Bildung von  $H_2Cl^+$  würde eine Reaktion mit neutralen HCl-Molekülen in der Ionisationskammer erfordern. Die auf diese Art generierten Ionen hätten allerdings auch in den Massenscans ohne  $H_2$ -Gas auftreten müssen.

Eine weitere Überlegung für die Herkunft des  $H^+$ -Signals ist, dass eigentlich  $Cl^+$ -Ionen generiert werden, die aber direkt mit  $H_2$ -Gas zu HCl und  $H^+$  abreagieren. Allerdings widerspricht dies der Tatsache, dass die  $H^+$ -Erzeugung auch ohne  $H_2$ -Gas in der Reaktionskammer erfolgt.



**Abbildung 4.67:** Prozentualer Anteil des  $H^+$ -Signal vom Gesamtionensignal in Abhängigkeit von der Rotationsanregung des Reaktionssystems - links absolut, rechts normiert auf  $R(1)$ .

Bei der Auftragung des prozentualen Anteils der  $H^+$ -Signale am Gesamtionensignal gegen die mittlere Rotationsenergie zeigen sich gegenläufige Verhaltensweisen der verschiedenen Stoßenergien. Während für die niedrigste Energie von 0.063 eV die Anteile mit zunehmender Rotationsanregung steigen, fallen die Werte für 0.262 eV. Dabei zeigen beide Entwicklungen einen Zuwachs bzw. Abfall von rund 40%. Die Anteile von  $H^+$  bei der größten gemessenen Stoßenergie steigen bei zunehmender mittlerer Rotationsenergie hingegen nur leicht.

Auch bezüglich der Abhängigkeit des relativen Ionensignals von der Rotationsanregung stellt sich die Frage nach dem genauen Entstehungsweg von  $H^+$ . Gerade das unterschiedliche Verhalten wirft Fragen auf. Falls es sich um eine einfache Dissoziation des Molekülions handelt wäre ein Anstieg der  $H^+$ -Signale mit zunehmender mittlerer

Rotationsenergie durch die zusätzliche Energie und Zentrifugalkräfte verständlich. Allerdings ist es schwierig zu erklären, warum bei der niedrigsten Stoßenergie dann die Anteile bei steigender Rotationsanregung fallen.

Aufgrund der Ergebnisse ist auch die Annahme, dass  $\text{H}^+$  lediglich im Laserfokus gebildet wird neu zu betrachten. Falls diese Annahme stimmt, dann bleibt die Frage bestehen, wie und welchen Einfluss die Rotationsanregung und die kinetische Energie ausüben. Ein besonderer Fokus sollte dabei auf das nicht gleichmässige Verhalten der Signalanteile bei Variation der beiden Variablen liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind zur Betrachtung der Annahme nur die Massenspektren und die gemessenen Ionensignale im Zuge der Wirkungsquerschnittsmessungen verfügbar. Daraus ergeben sich die folgenden Ergebnisse: Zuerst wäre zu nennen, dass die Existenz des  $\text{H}^+$ -Ionensignales nicht an die Anwesenheit von Wasserstoffgas in der Reaktionskammer geknüpft ist.

Ein weiteres Ergebnis ist die Veränderung des  $\text{H}^+$ -Signals mit der Variation der Reaktionsparameter. Dabei fällt auf, dass sich keine einheitliche Entwicklung des Protonenanteils erkennen lässt. Die Ergebnisse besitzen, wie alle Messwerte, eine gewisse Standardabweichung, aber die Veränderungen in den Signalanteilen sind größer als die Unsicherheit in den gezeigten Messungen.

Für zukünftige Messungen könnte es daher interessant sein, die Intensität des Protonensignales ohne Wasserstoffgas in der Apparatur zu messen. Dadurch wäre es möglich Informationen darüber zu bekommen, ob die Veränderungen der Intensität durch  $\text{H}_2$  hervorgerufen werden. Es könnte sein, dass es eine „Abbaureaktion“ der Protonen gibt, deren Effizienz von den Messparametern abhängt. Allerdings konnten bis jetzt deren Produkte nicht identifiziert werden. Außerdem wäre es denkbar, dass die Reaktionsprodukte der anderen beiden Reaktionen (PT, CT) zu  $\text{H}^+$  und  $\text{H}$  bzw.  $\text{H}_2$  dissoziieren. Dies müsste aber mit einer sehr hohen Effizienz erfolgen, da keine Spuren von  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_3^+$  in den Massenspektren detektiert wurden. Neben einer Untersuchung der Bildung von  $\text{H}^+$  ohne  $\text{H}_2$  in der Reaktionszone wäre auch die Verwendung von  $\text{DCl}^+$  als Eduktion eine Möglichkeit. In diesem Experiment müssten durch die mögliche Dissoziation von  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_2\text{D}^+$   $\text{H}^+$  entstehen, während durch die Dissoziation von  $\text{DCl}^+$  nur  $\text{D}^+$  und  $\text{Cl}^+$  entstehen kann.

Festzuhalten bleibt, dass die Wirkungsquerschnitte, wie für die exotherme HA erwartet, bei steigender Stoßenergie sinken. Außerdem konnten in dem untersuchten Messbereich nicht die Produkte der anderen vermuteten Reaktionen (PT, CT) nachgewiesen werden.

In Bezug auf die Abhängigkeit von  $\sigma$  gegenüber der Rotationsanregung gibt es zwei unterschiedliche Verhalten. Für die niedrigste Kollisionsenergie steigen die Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Rotationsanregung, während sie für  $E_{cm} = 0.262$  eV und  $E_{cm} = 0.745$  eV fallen. Es sind interessante Ergebnisse bezüglich  $H^+$  erhalten wurden, die allerdings ebenso weitere Untersuchungen benötigen, wie die HA und die anderen vermuteten Reaktionen.

Der nächstliegende Literaturvergleich wäre die Änderung der Translationsenergieabhängigkeit von  $HBr^+ + CO_2$  bei der Änderung des Spin-Bahn-Zustandes des Ions<sup>[58,59]</sup>. Durch die Variation des Spin-Bahn-Zustandes wurde aus einer exothermen eine endotherme Reaktion. Daher ist das unterschiedliche Verhalten des Wirkungsquerschnittes zwischen diesen beiden Reaktionen erklärbar. In diesem Experiment handelt es sich aber um eine Reaktion mit dem gleichen elektronischen Ausgangszustand und „lediglich“ einer höheren Stoßenergie.

#### 4.5.3 Modellierung der experimentellen Daten

Zur Beschreibung der Daten mit den vorgeschlagenen Modellen für die beiden vorherigen Reaktionssysteme gibt es zwei grundlegende Probleme. Das erste Problem ist, dass der Ansatz für HCl und DCl zwar den Anstieg der Wirkungsquerschnitte beschreiben kann, aber die falsche Krümmung der Kurve aufweist.

Zusätzlich dürfte es schwierig werden, mit der vorgeschlagenen Funktion das Verhalten der Wirkungsquerschnitte bei  $E_{cm} = 0.063$  eV zu beschreiben. Der Grund dafür liegt in der Änderung der Abhängigkeit von  $\sigma$  basierend auf der Stoßenergie in diesem Reaktionssystem. In den beiden vorherigen Systemen fand die Änderung immer bei bestimmten mittleren Rotationsenergien statt. Im System mit  $H_2$  scheint eher die Stoßenergie den entscheidenden Einfluss darauf zu haben, wie sich die Wirkungsquerschnitte bei veränderter Rotationsanregung verhalten. Es wäre denkbar, dass durch eine Modifikation der Funktionsgleichung in Bezug auf den Einfluss der  $E_{cm}$ -Energie die Beschreibung für dieses Reaktionssystem angepasst werden kann.

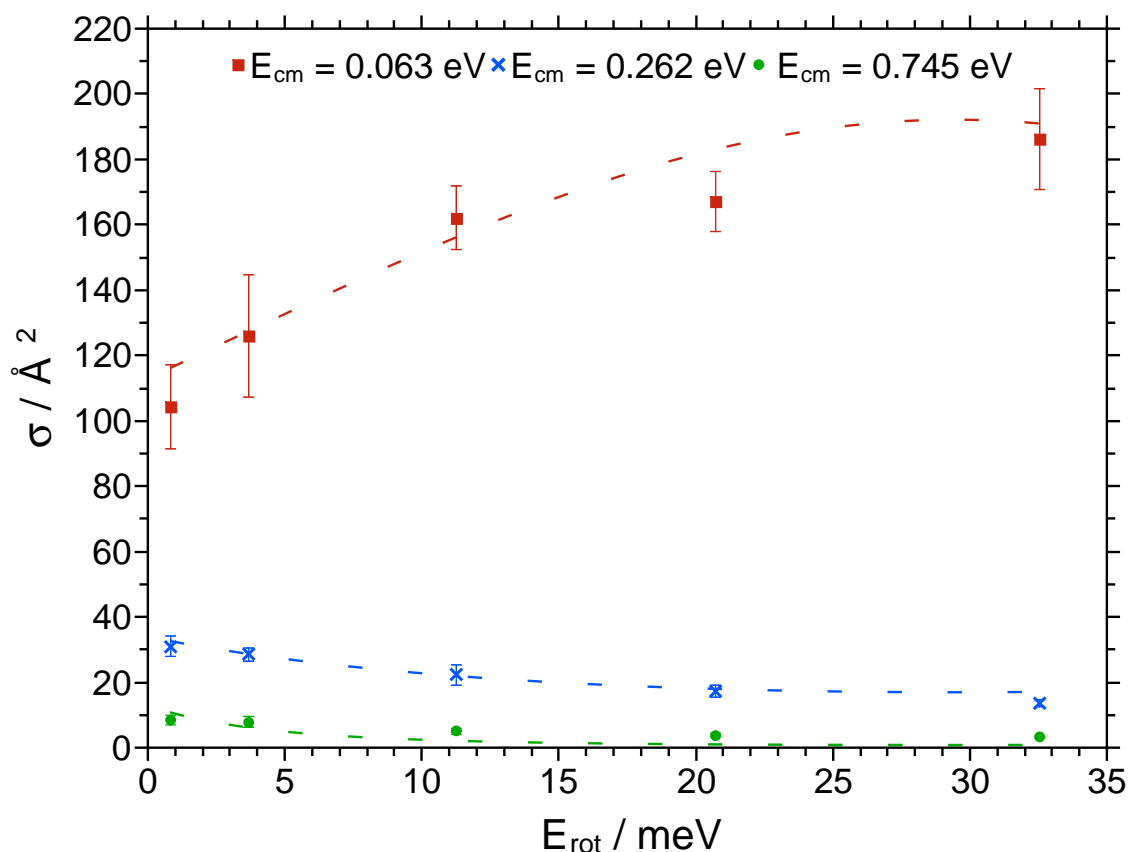
Zweitens ist die Anzahl der Messpunkte mit insgesamt 15 sehr gering. Wobei fünf der Messpunkte zur niedrigsten Stoßenergie gehören. Sobald diese fünf Messpunkte nicht berücksichtigt werden, bleiben zehn Datenpunkte für eine Funktion mit sechs Unbekannten und zwei Variablen. Eine Nichtberücksichtigung hätte den Vorteil, dass die Modellierungsfunktionen der beiden vorherigen Reaktionssysteme unverändert genutzt werden können.

Um alle fünfzehn Datenpunkte mit einer Gleichung beschreiben zu können, wurden die finalen Gleichungen 4.19 und 4.20 modifiziert. Dabei sollte der Nachteil, der falschen Krümmung der Funktion für die niedrigste Stoßenergie behoben werden. Durch die Einführung eines zusätzlichen Faktors scheint das Problem lösbar zu sein. Der Term stellt eine Differenz zwischen der Stoßenergie und einem Parameter dar, wodurch die Richtung der Korrektur in Abhängigkeit von der Stoßenergie das Vorzeichen wechselt.

$$\sigma = 1.991 \cdot 10^{-5} \cdot \left[ (E_{cm} - 0.1406) \cdot \frac{E_{cm} + \left( \frac{E_{rot} - 0.02945}{B_{0,\text{HCl}}} \right)^2 + 5.928 \cdot 10^{-5}}{-7.18 \cdot 10^{-5} \cdot E_{cm}^{-0.04052}} \right]^{-7.609} \quad (4.37)$$

Bei der Anwendung von Gleichung 4.37 ergibt sich eine Restfehlerquadratsumme von 363.645. Dieser Wert ist verglichen mit den Restfehlerquadratsummen der beiden vorherigen Reaktionssystemen, deutlich größer trotz signifikant weniger Punkten. Allerdings gilt es zu bedenken, dass die Wirkungsquerschnitte für die niedrigste Stoßenergie auch um etwa einen Faktor zehn größere Werte besitzen.





**Abbildung 4.68:** Modellierung der Reaktion von  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  in Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie.

Wenn die Restfehlerquadratsumme auf die einzelnen Stoßenergien aufgeteilt wird, ergibt sich ein Wert von 320.834 für die kleinste kinetische Energie. Dieser Beitrag ist mit Abstand der dominierende Faktor, entspricht im Mittel aber etwa einer Abweichung von  $8 \text{ \AA}^2$ , was bei Wirkungsquerschnitten zwischen etwa  $100 \text{ \AA}^2$  und  $200 \text{ \AA}^2$  weniger als zehn Prozent sind.

Ein Vorteil der in Gleichung 4.37 vorgeschlagenen Modifikation ist der Fakt, dass der zusätzliche Term verschwindet, wenn der Parameter den Wert null annimmt.

Auffällig hingegen sind die deutlich anderen Werte der Parameter gegenüber den beiden vorherigen Reaktionssystemen. Es scheint durchaus denkbar, dass die relativ gute Anpassung der Modellierungsfunktion an die Messwerte unter anderem durch die geringe Anzahl an Messpunkten begünstigt wird. Diese Vermutung basiert auch darauf, dass die größte Stoßenergie eine Restfehlerquadratsumme von knapp 32 aufweist. Somit scheint sowohl die niedrigste als auch die höchste Stoßenergie mit den größten Fehlern bei der Anpassung belegt zu sein. Des Weiteren spricht gegen eine überzeugende Modellierung ein scheinbares unterschiedliches Verhalten bei der

höchsten Rotationsenergie für  $E_{cm} = 0.063 \text{ eV}$ .

Basierend auf der Datenlage und dem Wunsch eine zumindest ähnliche Funktion für alle untersuchten Reaktionssysteme zu verwenden, ist die vorgeschlagene Gleichung geeignet.

Anschließend erfolgte auch an diesem System die Anwendung des rotationsgeschwindigkeitsbasierten Modells. Bei den beiden vorangegangenen Reaktionen (PT, DT) hat das energiebasierte Modell stets eine geringere Restfehlerquadratsumme geliefert. In diesem Reaktionssystem ist es umgekehrt.

$$\sigma(E_{cm}, \omega_{Ion}, \omega_{Neutral}) = a \cdot \left[ E_{cm} + \frac{(\omega_{Ion} - \omega_{Neutral})^2 + b}{c \cdot E_{cm}^d} \cdot (E_{cm} + e) \right]^f \quad (4.38)$$

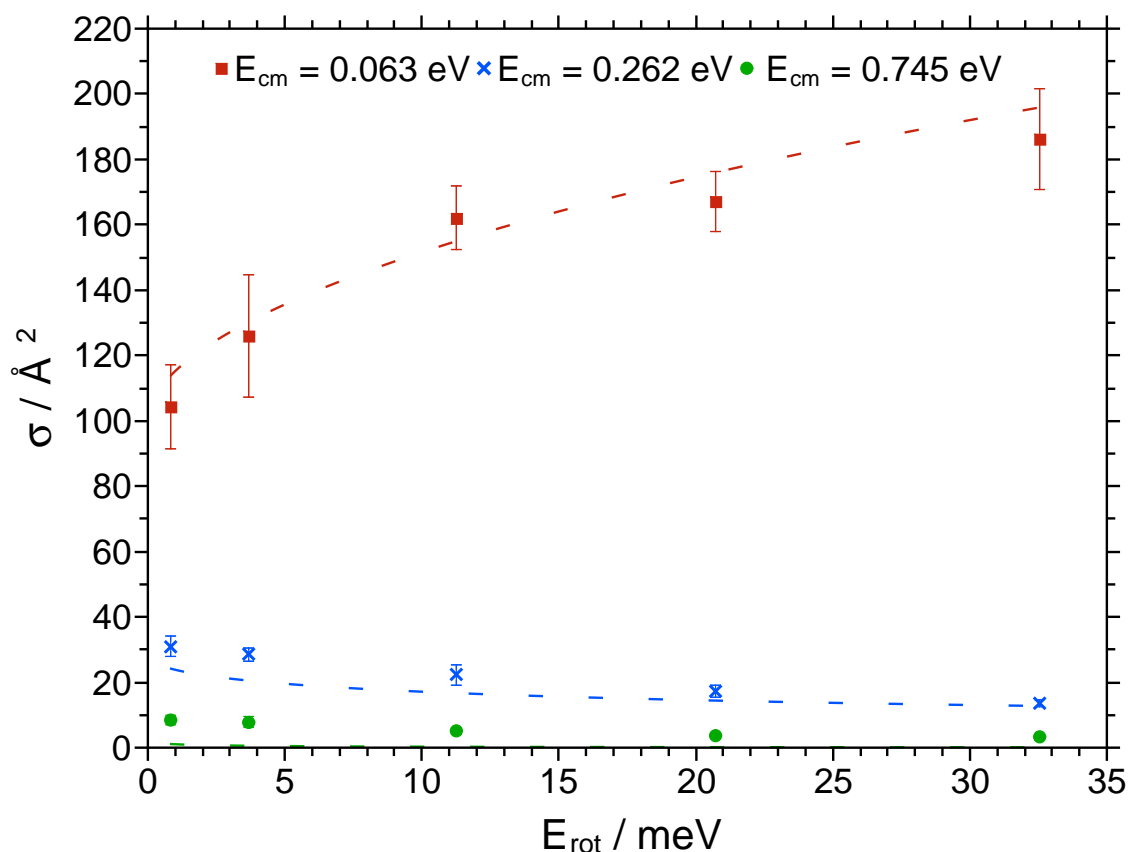
$\omega_{Ion} \triangleq$  Rotationsgeschwindigkeit des Ions in Hz;  $\omega_{Neutral} \triangleq$  Rotationsgeschwindigkeit des Neutralteilchens in Hz

Durch das Einsetzen der optimierten Parameter aus Tabelle 4.28 ergibt sich eine Restfehlerquadratsumme von rund 280 gegenüber 364 mit dem energiebasierten Ansatz. Die Restfehlerquadratsumme ist immer noch recht groß. Auffällig ist, dass der Parameter  $a$  einen sehr kleinen Wert besitzt. Bereits im energiebasierten Modell besaß der Parameter einen kleinen Wert. Es zeigt sich, dass der Kurvenverlauf sehr stark von der Stoßenergie und der Rotationsenergie bzw. den Rotationsgeschwindigkeiten geprägt ist und die erhaltenen Werte kleiner skaliert werden müssen.

**Tabelle 4.28:** Erhaltenene Fitparameter für die HA-Reaktion nach der Gleichung 4.38.

Parameter	Wert
$a$	$2.278 \cdot 10^{-8}$
$b$	7.845
$c$	-9.348
$d$	-0.02754
$e$	-0.1452
$f$	-0.1123
$\sum R^2$	280.216

Im Gegensatz dazu erfolgte in den Modellierungen zur PT- und DT-Reaktion stets eine Hochskalierung der Ergebnisse.



**Abbildung 4.69:** Modellierung der Reaktion von  $\text{HCl}^+$  mit  $\text{H}_2$  in Abhängigkeit von den Rotationsgeschwindigkeiten.

Im Vergleich der beiden Modelle für die HA-Reaktion beschreibt der Ansatz basierend auf den Rotationsgeschwindigkeiten die kleinste Stoßenergie besser, allerdings auf Kosten der Genauigkeit bei den beiden größeren. Während in Abbildung 4.68 die Funktionen noch die Messpunkte abzubilden schienen, so liegen sie in Abbildung 4.69 nur noch in der Nähe der zugehörigen Messwerte.

Bei der Betrachtung der Beiträge zu den Restfehlerquadratsummen ergibt sich, dass sich der Anteil der niedrigsten Stoßenergie von rund 88% auf 81% verringert hat. Da zeitgleich die absolute Restfehlerquadratsumme gesunken ist, entspricht das einem Anstieg der absoluten Restfehlerquadrate der höchsten Stoßenergien um über 28%. Im Anhang ist die Tabelle 9.22 für die Restfehlerquadratsummen für die jeweiligen Stoßenergien zu finden. Besonders bei der höchsten gemessenen  $E_{\text{cm}}$  und den niedrigen Rotationsenergien ist die Abweichung sehr groß. Dies ist in Abbildung 4.69 daran zu erkennen, dass die grüne Kurve Werte von nahezu null angenommen hat, obwohl die Wirkungsquerschnitte noch knapp  $10 \text{ \AA}^2$  betragen.

Abschließend ist zu sagen, dass die beiden Modellierungsansätze durch eine kleinere

Modifikation auch für diese Reaktion angewendet werden können. Die Restfehlerquadratsummen sind jedoch deutlich größer, was allerdings zumindest in Teilen auch an den deutlich größeren Wirkungsquerschnitten liegt. Anders als in den vorangegangenen Reaktionssystemen liefert das Rotationsgeschwindigkeitsbasierte Modell die niedrigere Restfehlerquadratsumme, allerdings bestehen Zweifel an der Güte der Beschreibung bei den höheren Stoßenergien. Die Qualität der Modellierung würde sich vermutlich auch mit einer Vergrößerung der Datenlage verbessern lassen.

#### 4.5.4 Quantenmechanische Rechnungen

Analog zu den vorherigen Reaktionssystemen erfolgten quantenmechanische Rechnungen zum Reaktionsverlauf. Die absoluten Reaktionsenthalpien konnten mit den experimentellen Werten<sup>[181]</sup> verglichen werden. Für die drei hauptsächlich betrachteten Reaktionen sind die Werte in Tabelle 4.29 zu finden.

**Tabelle 4.29:** Relative Energien in eV (komplett thermisch) für die verschiedenen Reaktionen bei ausgewählten theoretischen Niveaus und experimentellen Literaturwerten<sup>[181]</sup>.

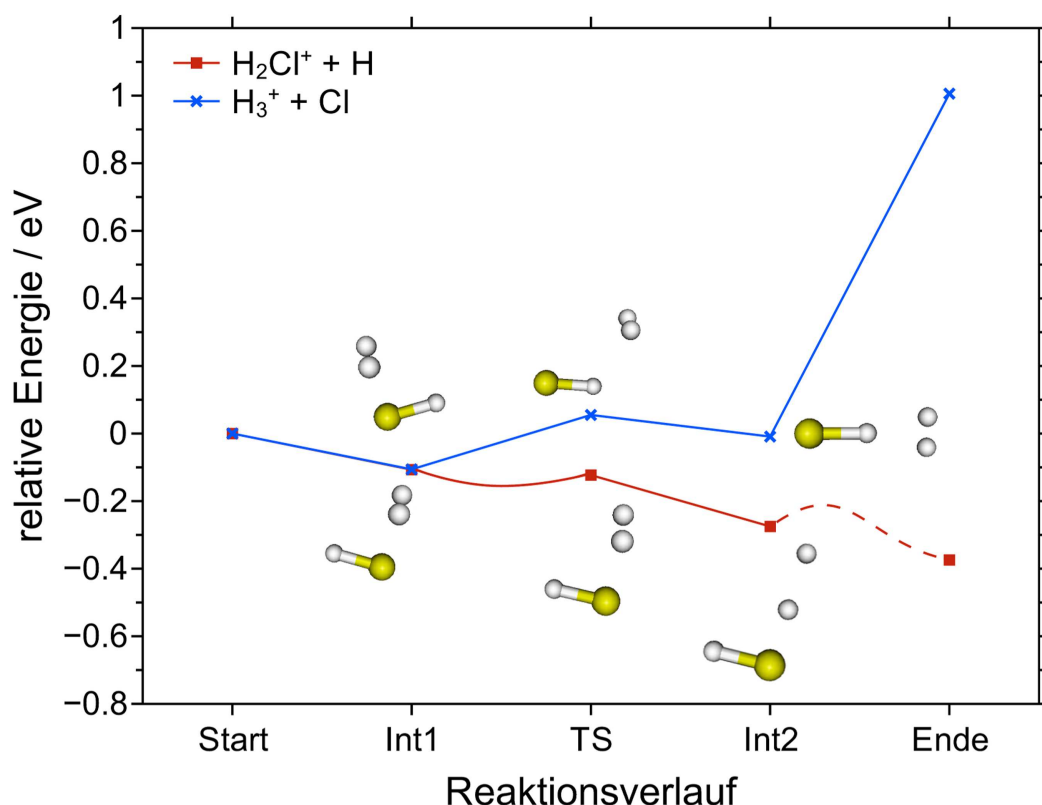
theoretisches Niveau	(HA) $\text{H}_2\text{Cl}^+$	(PT) $\text{H}_3^+$	(CT) $\text{H}_2^+$
UMP2/tzvpp	-0.629	1.009	2.350
CCSD/tzvpp	-0.344	1.064	2.867
CCSD/cc-pVTZ	-0.316	1.035	2.869
CCSD/aug-cc-pVTZ	-0.336	1.012	2.812
CCSD(T)/tzvpp	-0.398	1.064	2.814
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	-0.397	1.000	2.741
Experiment	-0.565	0.935	2.668

Beim Vergleichen der Werte scheint UMP2 mit dem tzvpp-Basissatz bei den Teilchenübertragungsreaktionen den experimentellen Daten sehr nahe zu kommen. Im Gegensatz dazu ist die Methode beim Ladungstransfer deutlich von den Referenzenergien entfernt.

In der Summe scheint aber die qualitativ höchste Methode mit dem größten Basissatz auch die besten Ergebnisse zu liefern. Es ist eine graduelle Annäherung der Werte an die experimentellen Daten zu erkennen, wenn die Methode oder der Basissatz verbessert wird. Dabei profitierten die Coupled-Cluster-Methoden anscheinend besonders von den optimierten Basissätzen, obwohl ja alle tripple-zeta-Qualität besitzen.

In Abbildung 4.70 sind die Energieverläufe der beiden Teilchenübertragungsreaktionen (HA, PT) aus den quantenmechanischen Rechnungen dargestellt. Dabei handelt

es sich um die auf CCSD/aug-cc-pVTZ optimierten Geometrien (mit Ausnahme des Übergangszustandes - UMP2/tzvpp) und den Energien der Frequenzrechnungen auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Für den Übergangszustand der PT-Reaktion wurde in den CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Rechnungen nach der beschriebenen Vorgehensweise zwei imaginäre Moden erhalten. Bei den Optimierungen auf UMP2-Niveau mit tzvpp bis aug-cc-pVTZ Basissatz war hingegen stets nur eine imaginäre Mode vorhanden. Bei Nachoptimierung der Geometrie mit B3LYP<sup>[192,193]</sup> trat auch in den Rechnungen mit CCSD(T)/aug-cc-pVTZ nur noch eine imaginäre Mode auf. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Geometrien auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ist kleiner 22 meV. Den größten Beitrag liefern die Nullpunktschwingungsenergien durch die leicht veränderte Geometrie. Der Konsistenz halber wird in den Darstellungen in diesem Kapitel nicht von den CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ bzw. für die Übergangszustände CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//UMP2/tzvpp abgewichen.



**Abbildung 4.70:** Schematische Darstellung, des Reaktionsverlaufes der PT-Reaktion und HA-Reaktion mit den thermischen Energiewerten auf CCSDT/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ.

Für die HA-Reaktion sind in der Kurve noch ein zusätzliches Minimum und ein Maximum eingezeichnet. Während das Minimum in der IRC-Rechnung vom Übergangszustand aus vorhanden ist, konnte das Maximum zwischen dem zweiten Zwischenzustand und den Reaktionsprodukten nicht gefunden werden. Das Minimum zwischen dem ersten Zwischenzustand und dem Übergangszustand ist auch nur sehr flach, weswegen es schwierig ist diesen Punkt genau zu finden.

In den dargestellten Graphen in Abbildung 4.70 sind die Geometrien der Zwischen- und Übergangszustände eingefügt. Dank selbiger kann eine Vorstellung vom Ablauf der Reaktion erfolgen. In beiden Fällen scheint eine Rotation der Atome zueinander stattzufinden.

Für die Wasserstoffatomabstraktion lässt sich die Veränderung der Geometrie am einfachsten über die Rotation des Wasserstoffmoleküls beschreiben. Dabei richtet sich nach dem ersten Zwischenzustand das Wasserstoffmolekül so aus, dass beide Atome in einer Ebene mit dem Chlorwasserstoffion liegen. Zusätzlich kann die Anordnung mit einem großen „L“ beschrieben werden. Dabei befindet sich das Chloratom am Kreuzungspunkt der beiden Linien.

Die beschriebene Bewegung kann auch durch eine Kombination der Rotation von  $\text{HCl}$  und der Translationsbewegung erfolgen - ist allerdings nicht so anschaulich zu beschreiben. Im Verlaufe der Reaktion sinkt die relative Energie nahezu konstant.

Im Falle der  $\text{H}_3^+$ -Ionenerzeugung rotiert das Chloratom in die Ebene der Wasserstoffatome. Dadurch steigt die Entfernung des Chloratoms zu dem Wasserstoffmolekül. Gleichzeitig verkürzt sich während der Reaktion der Abstand des Wasserstoffatoms aus dem Chlorwasserstoffmolekül zu den Wasserstoffatomen des Wasserstoffmoleküls.

Interessanterweise steigt während der Reaktion die Energie erst sehr spät entlang des Reaktionspfades an - d. h. wenn sich das Chloratom entfernt.

Im Anschluss an die grafische Darstellung der Energien soll auch eine Übersichtstabelle gegeben werden. Anhand dieser kann auch der Vergleich der einzelnen Methoden gegeneinander erfolgen.

**Tabelle 4.30:** Übersicht der theoretischen Niveaus im Rahmen des Reaktionssystems  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  bezogen auf die thermischen Energien ( $\text{HCl}^+ 0\text{K}$ ).

Reaktions- schritt	UMP2 def2-tzvpp	CCSD aug-cc-pVTZ	CCSD(T) aug-cc-pVTZ
$\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Cl}^+ + \text{H}$			
Start	0	0	0
Int1	-0.625	-0.591	-0.656
TS	-0.628	-0.578	-0.651
Int2	-0.983	-0.975	-0.819
Ende	-1.135	-0.842	-0.902
$\text{HCl}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Cl}$			
Start	0	0	0
Int1	-0.624	-0.591	-0.656
TS	-0.628	-0.413	-0.438
Int2	-0.468	-0.460	-0.489
Ende	0.503	0.506	0.494

Die Rechnungen konnten somit die Reaktionsenthalpie widerspiegeln und einen Eindruck vom energetischen Reaktionsverlauf vermitteln. Es war allerdings nicht möglich eine Barriere zu entdecken, welche die Bildung von  $\text{H}_3^+$  im Experiment verhindern sollte. Zur weiteren Untersuchung von theoretischer Seite wären auch in diesem System Molekulardynamikrechnungen sehr hilfreich.

Auf der einen Seite würden sie Informationen bezüglich der Abhängigkeiten der Reaktion von der Stoßenergie sowie Rotationsanregung beinhalten, wie auch zusätzliche Ansatzpunkte für das Nichtdetektieren von  $\text{H}_3^+$ . Der Fehler könnte sowohl auf der experimentellen Seite wie auch auf der theoretischen liegen. Dabei wäre auf der experimentellen Seite definitiv auch eine Weiterreaktion des  $\text{H}_3^+$  in Betracht zu ziehen. Zu diesem Thema sind auch schon mehrere theoretische Arbeiten verfasst worden, welche die Potentialhyperfläche des  $\text{H}_3^+$ -Systems beschreiben<sup>[194,195]</sup>. In beiden wird die Dissoziation des  $\text{H}_3^+$  zu  $\text{H}_2^+$  und H bzw.  $\text{H}_2$  und  $\text{H}^+$  betrachtet. Die Dissoziationsenergien<sup>[181]</sup> von  $\text{H}_3^+$  sind allerdings mit 4.366 eV zu  $\text{H}_2$  und  $\text{H}^+$  bzw. 6.165 eV zu  $\text{H}_2^+$  und H sehr hoch. Es ist unklar in welchem energetischen und Schwingungszustand  $\text{H}_3^+$  entsteht und somit wäre es möglich, dass es vielleicht einen energetisch günstigeren Reaktionspfad gibt. Es würde sich anbieten in zukünftigen Experimenten zu untersuchen, ob der Anteil des  $\text{H}^+$ -Signals von der Anwesenheit des  $\text{H}_2$  in der Reaktionszone abhängig ist. Alternativ wäre auch die Verwendung von  $\text{DCI}^+$  als Eduktion möglich, da  $\text{H}^+$  dann nur über die Reaktion mit dem Wasserstoffgas entstehen könnten.





## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit erfolgten Studien zum Einfluss von Translations- und Rotationsenergie auf Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase. Schon in vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  teilweise deutlich durch eine Veränderung der Energie der Ionen beeinflussen lassen.

Bei der Fortführung der Untersuchungen fanden die Messungen eines neuen Reaktionssystems mit  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$  statt. Es war/ist mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau allerdings nur möglich die exotherme Protonentransfer-Reaktion (PT) zu untersuchen.



Bezüglich des Verhaltens bei steigender Stoßenergie nahmen die Wirkungsquerschnitte ab und folgten den, aus der Literatur bekannten, Erwartungen für eine exergonische Reaktion.

In Bezug auf die Rotationsenergie hingegen konnte bei der höchsten Pumplinie R(6) ( $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 47.87 \text{ meV}$ ) ein Anstieg der Sigmawerte gemessen werden. Dieses Ergebnis weicht von den bisherigen Ergebnissen des Projektes ab. Auch wenn teilweise die Fehlerbalken der einzelnen  $\sigma$  größer sind als die Differenz zwischen den Wirkungsquerschnitten der beiden benachbarten Punkte, so ist der Trend statistisch signifikant. Diese Einschätzung basiert auf den einzelnen Messkurven, bei welchen ein Großteil dieses Verhalten zeigt.

Da die Reaktionsprodukte über mehrere Wege gebildet werden können, ist es ratsam die einzelnen Reaktionspfade zu betrachten. Dazu erfolgte in einem ersten Schritt die Substitution von  $\text{HCl}^+$  durch  $\text{DCI}^+$ . Dies gibt zwar noch keinen Aufschluss über die PT-Reaktion, aber ermöglicht es den Ladungstransfer (CT) zu untersuchen.

In diesem neuen Reaktionssystem konnte die Untersuchung der folgenden Reaktionen stattfinden:



Die Ergebnisse bezüglich der Stoßenergieabhängigkeit der Deuteronentransfer-Reaktion (DT) ähnelten der PT-Reaktion, während für die CT-Reaktion ein Maximum der Wirkungsquerschnitte bei  $E_{cm} = 0.5$  eV gemessen wurde. Durch Erhöhung der kinetischen Energie wiederum nahmen auch bei dieser Reaktion die Werte für  $\sigma$  ab. Die DT-Reaktion ist nahezu um den gleichen Energiebetrag exotherm wie der PT, während die CT-Reaktion in erster Näherung isotherm ist.

Bei der Rotationsenergieabhängigkeit zeigt die DT-Reaktion sinkende Wirkungsquerschnitte mit steigender Anregung des Molekülkations. Dieses Bild entspricht den generellen Erwartungen für die Reaktion, allerdings stellt es einen Unterschied zu den Ergebnissen der PT-Reaktion dar. Dabei sei angemerkt, dass die höchste gemessene mittlere Rotationsenergie für den PT höher ist als für den DT. Die Daten lassen die Interpretation zu, dass sich die Wirkungsquerschnitte der DT-Reaktion bei steigender Rotationsenergie einem Minimum nähern.

Im Falle des Ladungstransfers hingegen kann keine explizite Abhängigkeit von der mittleren Rotationsenergie erkannt werden. Eine Auffälligkeit ist, dass alle Messkurven ein lokales Maximum der Wirkungsquerschnitte bei der Erzeugung der Ionen über R(7) haben. Inwieweit dies relevant ist, lässt sich nicht abschließend beurteilen.

Allerdings können auch durch die Verwendung der deuterierten Spezies nicht alle drei Reaktionspfade voneinander unterschieden werden. Daher fand im nächsten Reaktionssystem der Austausch des neutralen Stoßpartners statt, damit alle Reaktionswege zu einem anderen Produkt führen.



Im Rahmen dieser Arbeit konnten allerdings nur Signale von  $H^+$  und  $H_2Cl^+$  zusätzlich zu den Eduktsignalen detektiert werden. Da die  $H^+$ -Signale auch ohne  $H_2$ -Gas in der Reaktionszone auftraten kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Produkt aus der Ionisationszone handelt. Die  $H_2Cl^+$ -Signale wiederum stammen aus der HA-Reaktion. In dem Fall des ersten Reaktionssystems würden PT und HA die

gleichen Reaktionsprodukte liefern.

Für das letzte Reaktionssystem sind bisher lediglich drei Stoßenergien unter Verwendung von R(1) bis R(5) untersucht worden. Durch die geringere Masse von  $\text{H}_2$  gegenüber  $\text{HCl}$  konnten Messungen mit einer kleineren center-of-mass-Stoßenergien ( $E_{cm} = 0.063$  eV) als in vorherigen Systemen stattfinden.

Bei der Betrachtung der Stoßenergieabhängigkeit der HA-Reaktion zeigt sich eine Abnahme der Wirkungsquerschnitte mit steigender Energie. Dies entspricht wiederum dem erwarteten Verlauf für eine exotherme Reaktion. Bemerkenswert sind die sehr hohen Wirkungsquerschnitte bei  $E_{cm} = 0.063$  eV. Diese Stoßenergie ist zwar um etwa einen Faktor drei kleiner als in den vorherigen Experimenten in dieser Arbeit, aber die Wirkungsquerschnitte sind etwa um einen Faktor zehn größer.

Zusätzlich zu den relativ hohen Wirkungsquerschnitten zeigt diese Reaktion ein unerwartetes Verhalten in Bezug auf die Rotationsabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte. Für die beiden hohen Stoßenergien gilt, dass  $\sigma$  mit steigender Energie, wie erwartet, sinkt. Bei der kleinsten untersuchten Translationsenergie hingegen nehmen die Wirkungsquerschnitte mit höherer mittlerer Rotationsenergie zu. Das Verhalten ändert sich also bei einer Erhöhung/Verringerung der Stoßenergie.

Der gemessene relative Anstieg des Wirkungsquerschnittes für  $E_{cm} = 0.063$  eV beim Wechsel von R(1) zu R(5) beträgt knapp 80%. Dieser Anstieg ist deutlich größer als die Messungenauigkeit des Experimentes. Dies ist die größte relative und absolute Veränderung des Wirkungsquerschnittes bei der Variation der Rotationsanregung welche im Rahmen der Arbeit gemessen worden ist.

Sowohl der PT, DT und auch die HA besitzen bezüglich der Stoßenergieabhängigkeit den ausgehend von der Literatur erwarteten Verlauf. Der Ladungstransfer weist überraschenderweise ein bisher nicht erklärtes Maximum bei  $E_{cm} = 0.5$  eV auf.

In Bezug auf die Rotationsabhängigkeit hingegen ist das Bild uneinheitlicher. Der PT zeigt ein Minimum der Wirkungsquerschnitte um R(5) wohingegen für den DT die Werte von  $\sigma$  monoton fallen. Der Ladungstransfer zeigt keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Rotationsenergie. Für die HA hingegen ändert sich die Abhängigkeit von der Rotationsanregung mit der Stoßenergie.

Des Weiteren fanden auch zwei theoretische Ansätze Verwendung. Dabei handelt es sich zum einen um die Modellierung der Wirkungsquerschnitte und zum anderen die Durchführung von quantenmechanischen Rechnungen.

---

Bei der Modellierung fand ausgehend von der Langevingleichung eine Modifizierung selbiger statt, um die Energiebeiträge zu spezifizieren. Dabei wurde die Energie in Translations- und Rotationsenergie unterteilt. Dieser Ansatz führte zu einer Gleichung, die sehr geringe Restfehlerquadratsummen für die PT- und DT-Reaktion liefert. Dabei konnten für die PT- und DT-Reaktion teilweise gleiche Parameter verwendet werden. Bei der HA-Reaktion sind die Restfehlerquadratsummen deutlich größer, was zum einen an den großen Werten liegt, zum anderen an den wenigen Messpunkten. Zur Beschreibung der HA-Reaktion musste die Modellierungsfunktion um einen zusätzlichen Term erweitert werden. Allerdings entfällt dieser zusätzliche Faktor, wenn der darin enthaltene Parameter den Wert null annimmt.

In einem weiteren Versuch die Messdaten zu beschreiben, erfolgte eine erneute Modifikation der Gleichungen, wobei die Rotationsgeschwindigkeiten die Rotationsenergie ersetzte. Zusätzlich konnte ein Parameter gegen die Rotationsgeschwindigkeit des Neutralteilchens ausgetauscht werden. Im Vergleich der beiden Fitmodelle liefert das rotationsgeschwindigkeitsbasierte Modell die etwa 1.5- bis 2.5-fachen Restfehlerquadratsummen für PT und DT. Allerdings ist die Restfehlerquadratsumme dieses Modells niedriger beim Beschreiben der HA.

Der zweite Ansatz ist physikalisch anschaulicher, da der Einfluss der Differenz der Rotationsgeschwindigkeiten auf die Reaktionseffizienz als logisch erachtet werden kann. Welche der beiden Funktionen besser geeignet ist, lässt sich mit den vorliegenden Daten noch nicht abschließend beurteilen. Dazu wäre es sinnvoll noch weitere Messdaten vergleichbarer Reaktionen zu modellieren.

Die quantenchemischen Rechnungen hingegen sollten einen Aufschluss über eventuelle Energiebarrieren im Reaktionsverlauf geben. Dabei wurde die Arbeit von Burda um Frequenzrechnungen erweitert. Diese sind essentiell um die Nullpunktschwingungsenergien zu berechnen, anhand derer es möglich ist die Isotopen  $\text{HCl}^+$  und  $\text{DCI}^+$  voneinander zu unterscheiden.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle drei Reaktionspfade (PT und zwei für DT auf Grund der Anordnung des Deuteriums) energetisch sehr ähnlich sind. Die relativen Energiedifferenzen sind geringer als 0.1 eV zwischen den verschiedenen Pfaden. Die energetische Abfolge der drei Reaktionspfade von günstiger zu ungünstiger lautet endständiges Deuterium, verbrückendes Deuterium und Proton.

Im Falle des Reaktionssystems mit  $\text{H}_2$  hingegen ist der Unterschied zwischen dem PT

und der HA nach den quantenmechanischen Rechnungen deutlich größer. Allerdings ist die HA auch etwa 0.6 eV exergonisch, während die PT-Reaktion 0.9 eV endergonisch ist. Da vollkommen verschiedene Reaktionsprodukte entstehen unterscheiden sich die Geometrien ab dem Übergangszustand deutlich.

Der vorgenommene Umbau des experimentellen Aufbaus führte zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für die einzelnen ToF-Spektren. Dies konnte durch den Einbau einer Multichannelscalarkarte realisiert werden. Dadurch ist es möglich einzelne Ionen zählend zu erfassen und das Rauschen liegt in aller Regel unterhalb der Detektionsschwelle.

Darüber hinaus ist nun ein linearer Oktopol in der Ionisationszone verbaut, allerdings ist die Breite der kinetischen Energieverteilung noch nicht optimal. Durch den Einsatz des linearen Oktopols konnte allerdings die Sammlungseffizienz in der Ionisationszone deutlich erhöht werden, weshalb nun auch Protonen aus der Ionisationszone geführt und im QMS nachgewiesen werden können. Durch die beiden Modifikationen ist es möglich in der Zukunft sehr leichte Ionen in dem Experiment zu führen und anschließend jedes Ion einzeln zu detektieren. Damit sollte es möglich sein auch die Rückreaktion von  $\text{H}_2^+ + \text{HCl}$  zu untersuchen.



## 6 Summary

The influence of translational and rotational energy on cross sections  $\sigma$  of ion-molecule reactions were studied in this Phd thesis. Previous work has shown a clear dependence of  $\sigma$  of some ion-molecule reactions on the excitation for example of vibration or rotation. For this project a new reaction system,  $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ , was studied. With this experimental setup only the proton transfer (PT) reaction can be observed.



Focusing on the dependence of  $\sigma$  on changing the translational energy the reaction showed the expected behaviour for an exothermic reaction. In 1905 Langevin already stated that  $\sigma$  should decrease with increasing collision energy  $E_{cm}$  in the center-of-mass system.

With respect to rotational excitation, the cross section decreased with an increase of the mean rotational energy for most of the measured conditions. For the highest studied mean rotational energy of  $\text{HCl}^+$  an increase in  $\sigma$  was observed. This result differs from all measurements previously made in this project.

The reaction product can be formed by at least two different reaction pathways. It seems wise to investigate how these different reactions compete with each other. Therefore  $\text{HCl}^+$  was substituted by  $\text{DCl}^+$  to make the charge transfer (CT) reaction observable. In this new reaction system the following reactions can be measured:



The results for the DT were similar to the PT when the collision energy was modified. This is supported by the fact, that both reactions have nearly the same reaction ent-

halpy. The cross sections for the CT show a maximum around  $E_{cm} = 0.5$  eV. When the collision energy increases further,  $\sigma$  is also decreasing as it is for the PT and the DT. The CT reaction is nearly isotherm.

Focusing on the rotational dependence of the cross sections, more differences are observed in comparison to the PT. For the DT  $\sigma$  is decreasing with an increase in rotational energy throughout the measured range, which is smaller than for PT. It might be that  $\sigma$  is levelling off at the highest mean rotational energy studied (42.25 meV) but additional data is needed to verify this behaviour.

The CT reaction showed a completely different behaviour. No pronounced dependence on the rotational excitation of  $\text{DCl}^+$  was observed. A similarity between all measured curves is a local maximum in the cross section for R(7). The significance of this local maximum could not be determined because the differences in  $\sigma$  are too small compared to the error bars.

Even though it was possible to distinguish between different reactions in this reaction system, there are still two different pathways leading to  $\text{HDCl}^+$ . Therefore another change regarding the reactants was made. By substituting the neutral gas through molecular hydrogen the following reactions can be studied:



During this PhD thesis the product signals belonging to  $\text{H}_2\text{Cl}^+$  were the only ones detected in addition to the educt signals and the signal for  $\text{H}^+$ . Since the presence of the  $\text{H}^+$ -signals was not tied to hydrogen in the reaction chamber it was concluded that  $\text{H}^+$  was produced in the ionization zone during the laser pulse. The  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ -signals on the other hand are dependent on hydrogen in the reaction zone. This product can only be formed by a hydrogen atom abstraction reaction. For the first reaction system ( $\text{HCl}^+ + \text{HCl}$ ) both reaction pathways - proton transfer and hydrogen abstraction - lead to  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ .

For the  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  reaction system only three different collision energies (0.063 eV, 0.262 eV and 0.745 eV) have been studied so far. All of them are low compared to the other reaction systems. This is due to the smaller mass of hydrogen in relation to HCl.

When the cross section is plotted against the collision energy, a similar behaviour as for



PT and DT can be observed.  $\sigma$  is decreasing with an increase of the collision energy as it is expected for an exergonic reaction. There are two things worth mentioning: first, very high values of  $\sigma$  for the lowest collision energy are observed. These values are even larger than the Langevin-Theory predicts. For  $E_{cm} = 0.262$  eV cross sections in the same order of magnitude as in the other reaction systems can be measured because the values for  $\sigma$  are decreasing very fast.

The second interesting fact is the crossing of the curves for different mean rotational energies. This indicates a change in the dependence of the cross sections on the rotational energy. It might even be that all the curves are intersecting in only one point, but that is speculative so far.

Looking at the dependence of  $\sigma$  on the mean rotational energy for the two higher collision energies, a similar behaviour as for PT and DT can be observed. For PT the highest mean rotational energy measured is omitted because it was not studied in this reaction system due to very weak signals. The cross section is decreasing with an increase in the rotational excitation. This picture is changing when the lowest collision energy is considered. For this translational energy the cross section increases when the mean rotational energy increases. The observed increase is nearly 80 % and much larger than the combined error bars of the first two data points. This marks the highest increase measured in the cross sections in this Phd thesis.

As a result from this work it can be concluded that the cross section for PT, DT and HA show the expected dependence on the collision energy. For the CT reaction an unexpected maximum for  $\sigma$  at  $E_{cm} = 0.5$  eV was observed.

For the rotational dependence of  $\sigma$  there are more differences between the various reactions. CT shows no dependence at all, but local maxima for R(7). The cross section for the DT is decreasing with an increasing mean rotational energy of  $\text{DCl}^+$ . For PT this is also true until the minima around  $E_{rot} = 32.54$  meV. For the highest rotational excitation a larger value for  $\sigma$  was observed. In the  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  reaction system the dependence on the rotational energy is changing as the collision energy is changed.

In addition to the experimental work two theoretical approaches were used: modelling the experimental results and doing quantum chemical calculations.

For the modelling approach the Langevin-Theory was used as a start and modified later on. The central idea for this modifications was splitting the energy contribution in the different kinds of energy - in this work translational and rotational energy. Two

---

different kinds of modelling functions were developed. The first one is based on the rotational energy next to the translational energy and the second one uses the rotational velocities of the ion and neutral instead of rotational energy.

Both model functions lead to small root mean square errors, but in general the rotational energy based function leads to the lower ones. These models were used to describe all particle transfer reactions (PT, DT and HA). Since PT and DT show a similar behaviour, both were modelled by using a parameter set, with some parameters having the same values in both systems. The increase in the root mean square error sum is about 10 % compared to independent parameter sets.

To model the HA, the function had to be modified in order to resemble the different rotational dependencies. This additional term vanishes when the parameter contained in it is set to zero. For this system the root mean square error sums are significantly larger as well as the cross sections. In this reaction system also the model function based on the rotational velocities results in lower root mean square error sums.

The quantum chemical calculation were done in order to get a better idea of what is happening during the reaction. In both cases there seem to be two intermediate states connected to a transition state. For PT and DT the energy profile is nearly identical. This was expected as only the zero point vibrational energy should lead to a difference. The calculations show that the deuteron in the bridging position is slightly less favoured compared to the deuteron in an end position.

In the  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  reaction system the reaction pathway for HA and PT were calculated and a difference can be observed. The PT in this reaction system is endothermic while the HA is exothermic. Since these two reactions have different products, the transition state and second intermediate state differ from each other.

Another important part in this PhD thesis was the modification of the setup in order to enhance the guiding capabilities of the setup. A second linear octopole was used in the ionisation zone. That way lighter and slower ions can reach the detector. Also a multichannel scaler was integrated in the setup so that nowadays the ions can be counted with a theoretical unlimited signal-to-noise ratio.

## 7 Ausblick

Wie in der Diskussion der Ergebnisse schon erwähnt, ist die Messung weiterer Stoßenergien im zuletzt gemessenen Reaktionssystem  $\text{HCl}^+ + \text{H}_2$  sehr interessant. Dabei erscheint es besonders lohnend den Bereich zwischen den Stoßenergien von 0.063 eV und 0.262 eV genauer zu untersuchen. Irgendwo in diesem Abschnitt der center-of-mass-Translationsenergien findet die Umkehrung der Rotationsabhängigkeit statt. Des Weiteren könnte die Untersuchung der  $\text{H}^+$ -Signale ohne  $\text{H}_2$  in der Reaktionszone bei verschiedenen Rotationsanregungen und Stoßenergien weitere Erkenntnisse liefern. Bei den bisherigen Messungen (mit  $\text{H}_2$  in der Reaktionszone) zeigten sich deutliche Veränderungen des prozentualen Anteils von  $\text{H}^+$  am gemessenen Gesamtionensignal. Weitere Datenpunkte für die HA-Reaktion wären auch für die Modellierung der Wirkungsquerschnitte von Vorteil. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Daten könnte die Funktionsgleichung überprüft bzw. verbessert werden.

Außerdem könnte es interessant sein  $\text{HCl}^+$  durch  $\text{DCI}^+$  zu ersetzen, um die Veränderungen der Wirkungsquerschnitte mit den gemessenen Ergebnissen der PT- und DT-Reaktion zu vergleichen.

Eine weitere wichtige Frage, die noch offen ist, stellt das (Nicht-)Auffinden der anderen Reaktionsprodukte dar. Es wäre zur Untersuchung der möglichen Dissoziationsreaktion interessant die Messung mit  $\text{DCI}^+$  als Eduktion durchzuführen. Es könnte aber auch notwendig sein, dass der experimentelle Aufbau eventuell weiter modifiziert wird, um die anderen Reaktionsprodukte zu detektieren.

Im Zuge dieses Umbaus besteht die Möglichkeit die Ionisationszone zu verbessern, dass die kinetische Energieverteilung schmäler wird. Zum Einen wäre es möglich den Gaseinlass so zu modifizieren, damit die Gaskonzentration in der Mitte der Ionisationszone höher wird. Eine andere Option besteht in der Veränderung des elektrischen Feldes durch zusätzliche Linsen, sodass sich das Feld entlang der Laserausbreitungsrichtung homogener gestaltet.

Eine weitere Möglichkeit wäre es die Ionisationszone wieder vor den zweiten Oktopol

---

zu platzieren. Allerdings würde dann der Verlust eines Teils des erzeugten Ionen sehr wahrscheinlich sein - gerade wenn sehr kleine Stoßenergien untersucht werden sollen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken könnte zunächst stärker beschleunigt und anschließend wieder abgebremst werden. Das wiederum würde den Einsatz des zweiten linearen Oktopols für die retarding-field Messungen verhindern.

Es wäre zu überlegen, ob der Einbau eines konischen Oktopols in die Ionisationskammer sinnvoll sein könnte. Durch einen größeren Querschnitt würde das Ionisationsvolumen steigen und auch das beschleunigende Feld könnte homogener sein. Zur Beurteilung dieser Idee wären SimIon-Simulationen notwendig.

Ebenfalls wünschenswert wäre ein beheizbarer Gaseinlass, um die Signalintensität auf höheren Pumplinien zu vergrößern und den Messbereich zu erweitern. Durch die höhere Temperatur des Gases werden die höheren Rotationszustände in dem Ionisationsgas stärker besetzt. Damit ist es möglich die Anzahl der erzeugten Ionen über diese Pumplinien zu erhöhen. Darüber hinaus könnte das Gas in der Reaktionszone ebenfalls temperiert werden - sowohl kühler, als auch wärmer. Diese Modifikation wäre besonders in der Hinsicht auf das rotationsgeschwindigkeitsbasierte Modell interessant, da mittels diesem Aufbau die Rotationsgeschwindigkeit des neutralen Stoßpartners veränderbar würde.

Eine andere Möglichkeit das Experiment weiterzuentwickeln besteht durch die Nutzung eines zweiten Farbstofflasersystems. Dieses zweite Farbstofflasersystem würde den simultanen Zugang zu einem zweiten Wellenlängenbereich ermöglichen - also auch Zweifarbenexperimenten. Dadurch könnten zum einen die Besetzungszahlen der höheren Rotationszustände ausgemessen werden und zum anderen bei der Ionisation eine größere Vielfalt der verwendeten Wellenlängen erfolgen. Es wäre dann möglich z. B. einen Einfluss von Schwingungsanregung direkt an dem gleichen Tag unter gleichen Messbedingungen zu untersuchen.

Abseits der experimentellen Weiterentwicklungsmöglichkeiten des Projektes besteht auch viel Potential im Verfeinern der Modellierung der Daten. Dazu zählt, dass die entsprechenden Einflüsse auf die Wirkungsquerschnitte eindeutig identifiziert werden. Vermutlich sind aber sehr viele weitere Messungen und auch eine umfassende theoretische Studie nötig. Besonders Molekulardynamikrechnungen könnten von theoretischer Seite zu einem deutlichen Erkenntniszuwachs führen - besonders für den Ladungstransfer.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] D. C. Lis, J. C. Pearson, D. A. Neufeld, P. Schilke, Mueller, H. S. P., H. Gupta, T. A. Bell, C. Comito, T. G. Phillips, E. A. Bergin, C. Ceccarelli, P. F. Goldsmith, G. A. Blake, A. Bacmann, A. Baudry, M. Benedettini, A. Benz, J. Black, A. Boogert, S. Bottinelli, S. Cabrit, P. Caselli, A. Castets, E. Caux, J. Cernicharo, C. Codella, A. Coutens, N. Crimier, N. R. Crockett, F. Daniel, K. Demyk, C. Dominic, M.-L. Dubernet, M. Emprechtinger, P. Encrenaz, E. Falgarone, A. Fuente, M. Gerin, T. F. Giesen, J. R. Goicoechea, F. Helmich, P. Hennebelle, T. Henning, E. Herbst, P. Hily-Blant, Å. Hjalmarson, D. Hollenbach, T. Jack, C. Joblin, D. Johnstone, C. Kahane, M. Kama, M. Kaufman, A. Klotz, W. D. Langer, B. Larsson, J. Le Bourlot, B. Lefloch, F. Le Petit, D. Li, R. Liseau, S. D. Lord, A. Lorenzani, S. Maret, P. G. Martin, G. J. Melnick, K. M. Menten, P. Morris, J. A. Murphy, Z. Nagy, B. Nisini, V. Ossenkopf, S. Pacheco, L. Pagani, B. Parise, M. Péroult, R. Plume, S.-L. Qin, E. Roueff, M. Salez, A. Sandqvist, P. Saraceno, S. Schlemmer, K. Schuster, R. Snell, J. Stutzki, A. Tielens, N. Trappe, van der Tak, F. F. S., van der Wiel, M. H. D., E. van Dishoeck, C. Vastel, S. Viti, V. Wakelam, A. Walters, S. Wang, F. Wyrowski, H. W. Yorke, S. Yu, J. Zmuidzinis, Y. Delorme, J.-P. Desbat, R. Güsten, J.-M. Krieger und B. Delforge, *Astronomy and Astrophysics*, 2010, **521**, L9.
- [2] D. A. Neufeld und M. G. Wolfire, *The Astrophysical Journal*, 2009, **706**, 1594–1604.
- [3] D. Gerlich und M. Smith, *Physica Scripta*, 2006, **73**, C25–C31.
- [4] S. Petrie und D. K. Bohme, *Mass spectrometry reviews*, 2007, **26**, 258–280.
- [5] D. O. Schissler und D. P. Stevenson, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 926.
- [6] D. P. Stevenson und D. O. Schissler, *The Journal of Chemical Physics*, 1958, **29**, 282–294.
- [7] W. H. Hamill, *Journal of Chemical Education*, 1959, **36**, 346.
- [8] R. W. Wilson, *The Cosmic Microwave Background Radiation*, 1978.
- [9] NASA/WMAP Science Team, *WMAP Big Bang CMB Test*, 2014, <http://map.gsfc.nasa.gov/universe/bb/textunderscoretests/textunderscorecmb.html>.
- [10] K. M. Ferrière, *Reviews of Modern Physics*, 2001, **73**, 1031–1066.
- [11] D. K. Böhme, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, **200**, 97–136.
- [12] B. Munson, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, **200**, 243–251.
- [13] S. J. Mullock, *Chemical Ionisation by Ion-Molecule Reaction*, <http://www.kore.co.uk/cireact.htm>.
- [14] E. E. Ferguson, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1975, **26**, 17–38.
- [15] W. Lindinger, A. Hansel und A. Jordan, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998, **173**, 191–241.
- [16] K. L. Williams, I. T. Martin und E. R. Fisher, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2002, **13**, 518–529.
- [17] E. E. Ferguson, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1992, **3**, 479–486.
- [18] P. B. Armentrout, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**, 571.
- [19] A. Fernandez-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein und D. G. Truhlar, *Chemical reviews*, 2006, **106**, 4518–4584.
- [20] Smith, Ian W M, *Chemical Society reviews*, 2008, **37**, 812–826.
- [21] M. P. Langevin, *Annales de chimie et de physique*, 1905, 245–288.

- [22] G. Gioumousis und D. P. Stevenson, *The Journal of Chemical Physics*, 1958, **29**, 294–299.
- [23] T. F. Moran und W. H. Hamill, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **39**, 1413.
- [24] T. Su, *The Journal of Chemical Physics*, 1973, **58**, 3027.
- [25] T. Su und M. T. Bowers, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973, **12**, 347–356.
- [26] T. Su, E. C. Su und M. T. Bowers, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1978, **28**, 285–288.
- [27] J. Troe, *Chemical Physics Letters*, 1985, **122**, 425–430.
- [28] D. C. Clary, *Chemical Physics Letters*, 1995, **232**, 267–272.
- [29] J. Schratzberger, J. Lee, M. Fuger, J. Fidler, G. Fiedler, T. Schrefl und D. Suess, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, 033915.
- [30] B. Gao, *Physical Review A*, 2011, **83**, 1–5.
- [31] T. González-Lezana, P. Honvault und Y. Scribano, *The Journal of chemical physics*, 2013, **139**, 054301.
- [32] T. González-Lezana, Y. Scribano und P. Honvault, *The journal of physical chemistry. A*, 2014, **118**, 6416–6424.
- [33] T. P. Grozdanov und R. McCarroll, *The journal of physical chemistry. A*, 2015, **119**, 5988–5994.
- [34] A.-J. Zhang, P.-Y. Zhang, T.-S. Chu, K.-L. Han und G.-Z. He, *The Journal of chemical physics*, 2012, **137**, 194305.
- [35] P. Honvault und Y. Scribano, *The journal of physical chemistry. A*, 2013, **117**, 9778–9784.
- [36] D. Koner und A. N. Panda, *The journal of physical chemistry. A*, 2013, **117**, 13070–13078.
- [37] H. Song und H. Guo, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 244311.
- [38] Z. Zhang und D. H. Zhang, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, **141**, 144309.
- [39] R. Sun, G. Granucci, A. K. Paul, M. Siebert, H. J. Liang, G. Cheong, W. L. Hase und M. Persico, *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **142**, 104302.
- [40] T. Su, *The Journal of Chemical Physics*, 1994, **100**, 4703.
- [41] A. A. Viggiano, R. A. Morris, F. Dale, J. F. Paulson, K. Giles, D. Smith und T. Su, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **93**, 1149.
- [42] A. A. Viggiano und R. A. Morris, *J. Phys. Chem. (The Journal of Physical Chemistry)*, 1996, **100**, 19227–19240.
- [43] S. G. Ard, A. Li, O. Martinez, N. S. Shuman, A. A. Viggiano und H. Guo, *The journal of physical chemistry. A*, 2014, 11485–11489.
- [44] S. L. Anderson, F. A. Houle, D. Gerlich und Y. T. Lee, *The Journal of chemical physics*, 1981, **75**, 2153–2162.
- [45] D. Gerlich und T. Rox, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 1989, **13**, 259–268.
- [46] Y.-h. Chiu, H. Fu, J.-t. Huang und S. L. Anderson, *The Journal of Chemical Physics*, 1995, **102**, 1199.
- [47] Y.-h. Chiu, H. Fu, J.-t. Huang und S. L. Anderson, *The Journal of Chemical Physics*, 1996, **105**, 3089.
- [48] T. Glenewinkel-Meyer und D. Gerlich, *Israel Journal of Chemistry*, 1997, **37**, 343–352.
- [49] J. Liu und S. L. Anderson, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **241**, 173–184.
- [50] D. M. Bell und S. L. Anderson, *The journal of physical chemistry. A*, 2013, **117**, 1083–1093.

- [51] S. Schlemmer, E. Lescop, J. v. Richthofen, D. Gerlich und M. A. Smith, *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**, 2068.
- [52] O. Asvany, P. K. P. B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer und D. Marx, *Science (New York, N.Y.)*, 2005, **309**, 1219–1222.
- [53] S. Schlemmer, O. Asvany und T. Giesen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**, 1592.
- [54] O. Asvany, E. Hugo, F. Müller, F. Kühnemann, S. Schiller, J. Tennyson und S. Schlemmer, *The Journal of Chemical Physics*, 2007, **127**, 154317.
- [55] Y. C. Chang, Y. Xu, Z. Lu, H. Xu und C. Y. Ng, *The Journal of chemical physics*, 2012, **137**, 104202.
- [56] Y. Xu, B. Xiong, Y. C. Chang und C. Y. Ng, *The Journal of chemical physics*, 2012, **137**, 241101.
- [57] A. Li, Y. Li, H. Guo, K.-C. Lau, Y. Xu, B. Xiong, Y.-C. Chang und C. Y. Ng, *The Journal of chemical physics*, 2014, **140**, 011102.
- [58] L. Paetow, F. Unger, B. Beutel und K.-M. Weitzel, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **133**, 234301.
- [59] L. Paetow, F. Unger, W. Beichel, G. Frenking und K.-M. Weitzel, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 174305.
- [60] N. Sathyamurthy, *Chemical reviews*, 1983, **83**, 601–618.
- [61] T. M. Orlando, B. Yang und S. L. Anderson, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 1577.
- [62] C. Y. Ng und M. Baer, *State-selected and state-to-state ion-molecule reaction dynamics*, J. Wiley, New York, 1992, Band v. 82.
- [63] G. B. Pradhan, N. Balakrishnan und B. K. Kendrick, *The Journal of chemical physics*, 2013, **138**, 164310.
- [64] L. D. Barron, *Molecular light scattering and optical activity*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. edn, 2009.
- [65] E. Rutherford, *Philosophical Magazine Series 6*, 1911, **21**, 669–688.
- [66] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser: Mit zahlreichen Tabellen*, Teubner, Stuttgart, 4. edn, 1995.
- [67] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2: Experimentelle Techniken*, Springer, Berlin, 6th edn, 2013.
- [68] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 2. edn, 1950, Band 1.
- [69] N. Bohr, *Philosophical Magazine Series 6*, 1913, **26**, 476–502.
- [70] N. Bohr, *Philosophical Magazine Series 6*, 1913, **26**, 1–25.
- [71] N. Bohr, *Philosophical Magazine Series 6*, 1913, **26**, 857–875.
- [72] P. Atkins und J. d. Paula, *Atkins' physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 7th edn, 2002.
- [73] P. A. Tipler und R. A. Llewellyn, *Modern physics*, W. H. Freeman, New York, 4. edn, 2003.
- [74] W. Pauli, *Exclusion principle and quantum mechanics*, 13.12.1946.
- [75] D. S. Green, G. A. Bickel und S. C. Wallace, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1991, **150**, 303–353.
- [76] L. Paetow, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2011.
- [77] E. d. Beer, B. G. Koenders, M. P. Koopmans und de Lange, C. A., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, **86**, 2035.
- [78] E. d. Beer, W. J. Buma und de Lange, C. A., *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **99**, 3252.
- [79] M. Michel, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, Berlin, 2003.
- [80] M. Penno, A. Holtzwarth und K.-M. Weitzel, *Molecular Physics*, 1999, **97**, 43–52.
- [81] R. S. Berry, *The Journal of Chemical Physics*, 1966, **45**, 1228.

- [82] U. Fano, *Physical Review A*, 1985, **32**, 617–618.
- [83] P. L. Houston, *Chemical kinetics and reaction dynamics*, Dover Publications, Mineola, N. Y., 2006.
- [84] M. T. Bowers, *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 4711.
- [85] M. T. Bowers, *Gas phase ion chemistry*, Academic Press, New York, NY [u.a.], 1979.
- [86] R. S. Hemsworth, J. D. Payzant, H. I. Schiff und D. K. Bohme, *Chemical Physics Letters*, 1974, **26**, 417–421.
- [87] G. I. Mackay, L. D. Betowski, J. D. Payzant, H. I. Schiff und D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. (The Journal of Physical Chemistry)*, 1976, **80**, 2919–2922.
- [88] K. M. Ervin und P. B. Armentrout, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, **80**, 2978.
- [89] K. M. Ervin und P. B. Armentrout, *The Journal of Chemical Physics*, 1986, **84**, 6738.
- [90] F. A. Mauguère, P. Collins, G. S. Ezra, S. C. Farantos und S. Wiggins, *Chemical Physics Letters*, 2014, **592**, 282–287.
- [91] D. M. Wardlaw und R. A. Marcus, *Chemical Physics Letters*, 2013, **589**, 23–25.
- [92] H. Eyring, *The Journal of Chemical Physics*, 1935, **3**, 107.
- [93] M. G. Evans und M. Polanyi, *Transactions of the Faraday Society*, 1935, **31**, 875.
- [94] D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1984, **35**, 159–189.
- [95] T. Yamamoto, *The Journal of Chemical Physics*, 1960, **33**, 281.
- [96] L. Sun und W. L. Hase, *Reviews in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2003, Band 19, pp. 79–146.
- [97] Y. Jeanvoine, M.-P. Gaigeot, W. L. Hase, K. Song und R. Spezia, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, **308**, 289–298.
- [98] D. Gerlich, *Adv. Chem. Phys.*, 1992, **82**, 1–176.
- [99] D. Gerlich, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**, 581.
- [100] W. Paul und H. Steinwedel (Paul, Wolfgang), 1956.
- [101] D. Gerlich, *Physica Scripta*, 1995, **T59**, 256–263.
- [102] M. H. Holzscheiter, *Physica Scripta*, 1995, **T59**, 69–76.
- [103] F. Unger, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 22.10.2010.
- [104] E. M. Mathieu, *J. Math. Pures Appl.*, 1868, **13**, 137–203.
- [105] R. E. March, *Journal of Mass Spectrometry*, 1997, **32**, 351–369.
- [106] M. H. Friedman, A. L. Yergey und J. E. Campana, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1982, **15**, 53–56.
- [107] I. Szabo, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, **73**, 197–235.
- [108] C. Hägg und I. Szabo, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, **73**, 237–275.
- [109] C. Hägg und I. Szabo, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, **73**, 277–294.
- [110] C. Hägg und I. Szabo, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, **73**, 295–312.
- [111] S. Schulze, *Thermionische Alkaliemitter: Charakterisierung und Anwendung in Transportstudien: Diplomarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2009.
- [112] O. W. Richardson, *Thermionic phenomena and the laws which govern them*, 1928.



- [113] P. van Duppen, P. Decrock, M. Huyse und R. Kirchner, *Review of Scientific Instruments*, 1992, **63**, 2381.
- [114] C. A. Meek und R. W. Lunt, *Transactions of the Faraday Society*, 1936, **32**, 1273.
- [115] J. E. Huheey und R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, 3. edn, 2003.
- [116] S. Schuld, *Untersuchung thermionischer Alkali-Ionenemitter in einem erweiterten Temperaturbereich: Masterarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2012.
- [117] J. Martin, *Bombardment Induzierter Ionentransport: Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern: Masterarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2013.
- [118] S. Schulze, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 28.02.2014.
- [119] F. Guthrie, *Magnetism and electricity*, William Collins, Sons & Company, London and Glasgow, 1876.
- [120] O. W. Richardson, *The Emission Of Electricity From Hot Bodies*, Longmans Green And Company, 2. edn, 1921.
- [121] T. A. Edison (Edison, Thomas Alva), 1884.
- [122] O. W. Richardson und Young, A. F. A., *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1925, **107**, 377–410.
- [123] M. T. Dove, T. Cool, D. C. Plamer, A. Putnis, Salje, Ekhard K. H. und B. Winkler, *American Mineralogist*, 1993, **78**, 486–492.
- [124] E. Schrödinger, *Physical Review*, 1926, **28**, 1049–1070.
- [125] I. N. Levine, *Quantum chemistry*, Prentice Hall of India, New Delhi, 5. edn, 2006, c2000.
- [126] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, England and Hoboken, NJ, 2. edn, 2007.
- [127] M. Born und R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 1927, 457–484.
- [128] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, **24**, 89.
- [129] MacDonald, J. K. L., *Physical Review*, 1933, **43**, 830–833.
- [130] MacDonald, J. K. L., *Physical Review*, 1934, **46**, 828.
- [131] J. Slater und H. C. Verma, *Physical Review*, 1929, **34**, 1293–1295.
- [132] Roothaan, C. C. J., *Reviews of Modern Physics*, 1951, **23**, 69–89.
- [133] G. G. Hall und J. Lennard-Jones, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1951, **205**, 541.
- [134] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications, Mineola, N.Y., 1996.
- [135] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 1930, **61**, 126–148.
- [136] H. Hellmann, *The Journal of Chemical Physics*, 1935, **3**, 61.
- [137] P.-O. Löwdin, *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 1967, Band 2, pp. 207–322.
- [138] Møller, Chr. and Plesset, M. S., *Physical Review*, 1934, **46**, 618–622.
- [139] D. Cremer und Z. He, *J. Phys. Chem. (The Journal of Physical Chemistry)*, 1996, **100**, 6173–6188.
- [140] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. (The Journal of Physical Chemistry)*, 1989, **93**, 1697–1708.
- [141] P. A. Franken, *Physical Review Letters*, 1961, **7**, 118–119.

- [142] S. R. Indamdar, K. Chandrasekhar, D. C. Patil, N. N. Math und M. I. Savadatti, *Pramana - journal of physics*, 1995, **45**, 279–290.
- [143] B. Klee, *Untersuchung zur Bildung und zur Reaktion zustandsselektierter Chlorwasserstoffionen (HCl, DCl): Bachelorarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2012.
- [144] Sigma-Aldrich, *Coumarin 102 Dye*, 2015, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/546151?lang=de&region=DE>.
- [145] Sirah Lasertechnik, *Coumarin 102*, 2015, <http://www.sirah.com/dyes-accessories/laser-dyes-355-nm/coumarin-102>.
- [146] Radiant Dyes Laser Accessories GmbH, *Narrowscan - Operation and Maintenance Manual for the NARROWscan Pulsed Dye Laser*, 2000.
- [147] N. Reusch, *Ionenmolekülreaktionen: HCl<sup>+</sup> + HCl und DCl<sup>+</sup> + HCl: Bericht zum Forschungspraktikum der physikalischen Chemie*, 2011.
- [148] Laser Components GmbH, *Kalibrationszertifikat*, 2008.
- [149] S. Athenstädt, *Ionen-Molekül-Reaktionen zustandsselektierter Ammoniak-Ionen: Dissertation*, Fachbereich Chemie, Berlin, 2003.
- [150] Extrel, *Flange Mounted Mass Filter Assembly*.
- [151] DeTech Detector Technology Inc., *Technical Notes*, 2014, <http://www.detechinc.com/technotes.html>.
- [152] S. Hiestermann, *Vertiefungsbereich: Spezifizierung des P788-2(e) Dual 0.5/1 GHz (0.5 GHz) Time-of-Flight/Multiscaler und Modifikation eines Labview-Programmes zur Verwendung mit einer Ionen-Molekül-Apparatur*, 2012.
- [153] Fast ComTec, *Datasheet P7882Rev4*, 2013.
- [154] Fast ComTec, *P788 Quad 0.5/1 GHz Time-of-Flight / Multiscaler User Manual*, 2009.
- [155] Advanced Research Instruments Corporation, *User Manual F100T Preamplifier / Discriminator v9*, 2005.
- [156] S. Schmidt, *Untersuchungen zu Elementarreaktionen im Ionen-Molekülsystem HCl<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>: Bachelorarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2014.
- [157] T. Felber, *Ionen-Molekül-Reaktionen zustandsselektierter HCl<sup>+</sup>-Ionen: Bachelorarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2014.
- [158] S. Schuld, *Doktorarbeit: unveröffentlichte Ergebnisse*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2015.
- [159] J. H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems: An introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1. edn, 1992.
- [160] M. Mitchell, *An introduction to genetic algorithms*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1. edn, 1998, ©1996.
- [161] National Instruments, *LabVIEW: Höhere Produktivität für Ingenieure und Wissenschaftler - National Instruments*, 06/04/2012, <http://www.ni.com/labview/d/>.
- [162] Fast ComTec, *Model P7888 DLL Software Interface 32bit version User Manual*, 2010.
- [163] Jenoptik, *Technische Dokumentation SLM-640d, SLM 320d*, 2005.
- [164] X. Zhu, A. H. Nur und P. Misra, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1994, **52**, 167–177.
- [165] J. Xie und R. N. Zare, *Chemical Physics Letters*, 1989, **159**, 399–405.
- [166] M. Penno und K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.*, 2004, **218**, 311–325.
- [167] M. V. Korolkov und K.-M. Weitzel, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006, **2**, 1492–1498.

- [168] M. J. FRISCH, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Montgomery, J. A. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. FORESMAN, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. WONG, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, 2004.
- [169] Ugo Varetto, *Molekel 5.4*, 2010.
- [170] G. Schaftenaar und J. H. Noordik, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2000, **14**, 123–134.
- [171] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- [172] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel und M. J. Frisch, *Journal of Computational Chemistry*, 1996, **17**, 49–56.
- [173] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li und T. L. Windus, *Journal of chemical information and modeling*, 2007, **47**, 1045–1052.
- [174] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters*, 1989, **157**, 479–483.
- [175] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 1007–1023.
- [176] D. E. Woon und T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 1358–1371.
- [177] F. Niefind, *Transmissionsmessungen an Oktopolen: Bachelorarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2013.
- [178] D. A. Dahl, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, **200**, 3–25.
- [179] K. Denieffe, Mahony, C M O, P. D. Maguire, D. Gahan und M. B. Hopkins, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44**, 075205.
- [180] N. Schirmel, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014.
- [181] S. G. Lias, *Gas-phase ion and neutral thermochemistry: Journal of physical and chemical reference data*, Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, New York, 1988.
- [182] P. Botschwina, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 1988, **84**, 1263.
- [183] van Dishoeck, Ewine F., *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **77**, 3693.
- [184] J. Wallauer, *Protonen- und Ladungstransfer in den Reaktionen zustandsselektierter HCl<sup>+</sup> - und DCI<sup>+</sup> - Ionen mit HCl: Masterarbeit*, Fachbereich Chemie, Marburg, 2012.
- [185] T. Uhlemann, J. Wallauer und K.-M. Weitzel, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2015, **17**, 16454–16461.
- [186] Le Chatelier, H. and Boudouard, O., *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 1898, 483–488.
- [187] K. L. Saenger, R. N. Zare und C. Mathews, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1976, **61**, 216–230.
- [188] J. V. Burda, P. Hobza und R. Zahradník, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**, 1134–1139.
- [189] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby und M. Schütz, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2012, **2**, 242–253.
- [190] The Lancet, *The Lancet*, 1929, **214**, 620–621.

- [191] GRC, GLENN RESEARCH CENTER, SAFETY MANUAL: *Chapter 6 - Hydrogen*, 2015, <http://smad-ext.grc.nasa.gov/shed/pub/gsm/chapter\textunderscore06.pdf>.
- [192] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 1372.
- [193] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 5648.
- [194] R. K. Preston, *The Journal of Chemical Physics*, 1971, **54**, 4297.
- [195] A. Aguado, O. Roncero, C. Tablero, C. Sanz und M. Paniagua, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**, 1240.

## 9 Anhang

### Wirkungsquerschnitte

**Tabelle 9.1:** Wirkungsquerschnitte für die PT-Reaktion mit Standardabweichungen.

	$E_{cm} = 0.2 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.75 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.0 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 2.0 \text{ eV}$	
	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD
R(1)	20.57	0.59	11.13	0.93	6.68	0.48	5.18	0.57	2.95	0.45	2.44	0.34
R(2)	17.76	1.19	9.88	1.06	6.30	0.31	4.75	0.30	2.83	0.59	2.25	0.40
R(3)	15.95	0.87	8.95	0.91	5.74	0.35	4.71	0.49	2.76	0.60	2.18	0.36
R(4)	14.33	1.58	8.68	0.85	5.39	0.39	4.23	0.37	2.45	0.54	2.13	0.32
R(5)	13.29	1.50	8.89	0.66	5.30	0.31	4.29	0.30	2.50	0.61	2.17	0.31
R(6)	15.33	0.87	9.02	1.39	5.78	0.77	4.75	0.49	2.79	0.43	2.10	0.50

**Tabelle 9.2:** Wirkungsquerschnitte für die DT-Reaktion mit Standardabweichungen.

	$E_{cm} = 0.2 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.75 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.0 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 2.0 \text{ eV}$	
	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD
R(1)	15.70	1.97	10.52	1.36	5.83	0.69	4.92	0.51	2.91	0.55	2.03	0.16
R(2)	15.86	1.10	8.22	1.68	5.66	0.60	4.26	0.53	2.89	0.43	1.94	0.21
R(3)	14.03	2.13	8.73	1.57	4.98	0.54	4.19	0.54	2.75	0.39	2.06	0.25
R(4)	14.24	1.38	7.21	1.21	4.68	0.62	4.15	0.49	2.66	0.34	1.78	0.20
R(5)	12.53	0.98	7.63	1.84	4.59	0.36	3.82	0.49	2.65	0.53	1.72	0.21
R(6)	12.31	0.73	6.56	1.16	4.42	0.30	3.90	0.46	2.36	0.39	1.71	0.16
R(7)	11.03	1.41	6.16	0.87	4.13	0.48	3.38	0.31	2.14	0.24	1.69	0.32
R(8)	10.34	1.09	6.27	1.49	4.09	0.28	3.13	0.42	2.22	0.36	1.52	0.20

**Tabelle 9.3:** Wirkungsquerschnitte für die CT-Reaktion mit Standardabweichungen.

	$E_{cm} = 0.2 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.75 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.0 \text{ eV}$		$E_{cm} = 1.5 \text{ eV}$		$E_{cm} = 2.0 \text{ eV}$	
	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD
R(1)	9.01	0.59	11.21	1.48	7.01	1.03	5.28	0.58	4.37	0.48	2.52	0.23
R(2)	9.14	2.19	12.23	1.61	6.63	0.94	5.57	1.01	4.10	0.41	2.92	0.41
R(3)	10.79	1.41	11.87	2.12	7.20	1.00	5.77	1.11	4.29	0.40	2.80	0.31
R(4)	10.18	2.63	13.28	1.35	7.42	0.65	5.38	1.07	4.10	0.18	2.82	0.25
R(5)	10.71	1.76	12.21	1.04	7.24	1.31	5.70	1.05	3.95	0.09	2.72	0.33
R(6)	10.83	1.53	12.36	1.44	7.07	1.07	5.31	0.84	4.08	0.27	2.63	0.17
R(7)	11.58	1.39	14.09	2.69	7.61	1.45	5.58	1.03	4.28	0.38	3.46	0.48
R(8)	10.51	1.00	11.66	1.54	6.59	1.17	5.22	0.99	4.18	0.34	2.91	0.70

**Tabelle 9.4:** Wirkungsquerschnitte für die HA-Reaktion mit Standardabweichungen.

	$E_{cm} = 0.063 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.262 \text{ eV}$		$E_{cm} = 0.745 \text{ eV}$	
	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD	$\sigma$	STD
R(1)	104.20	12.92	31.02	3.21	8.49	1.53
R(2)	125.93	18.73	28.51	2.08	7.84	1.67
R(3)	162.11	9.85	22.25	3.03	4.96	0.78
R(4)	167.04	9.15	17.27	1.95	3.82	0.52
R(5)	186.21	15.39	13.61	0.94	3.25	0.41

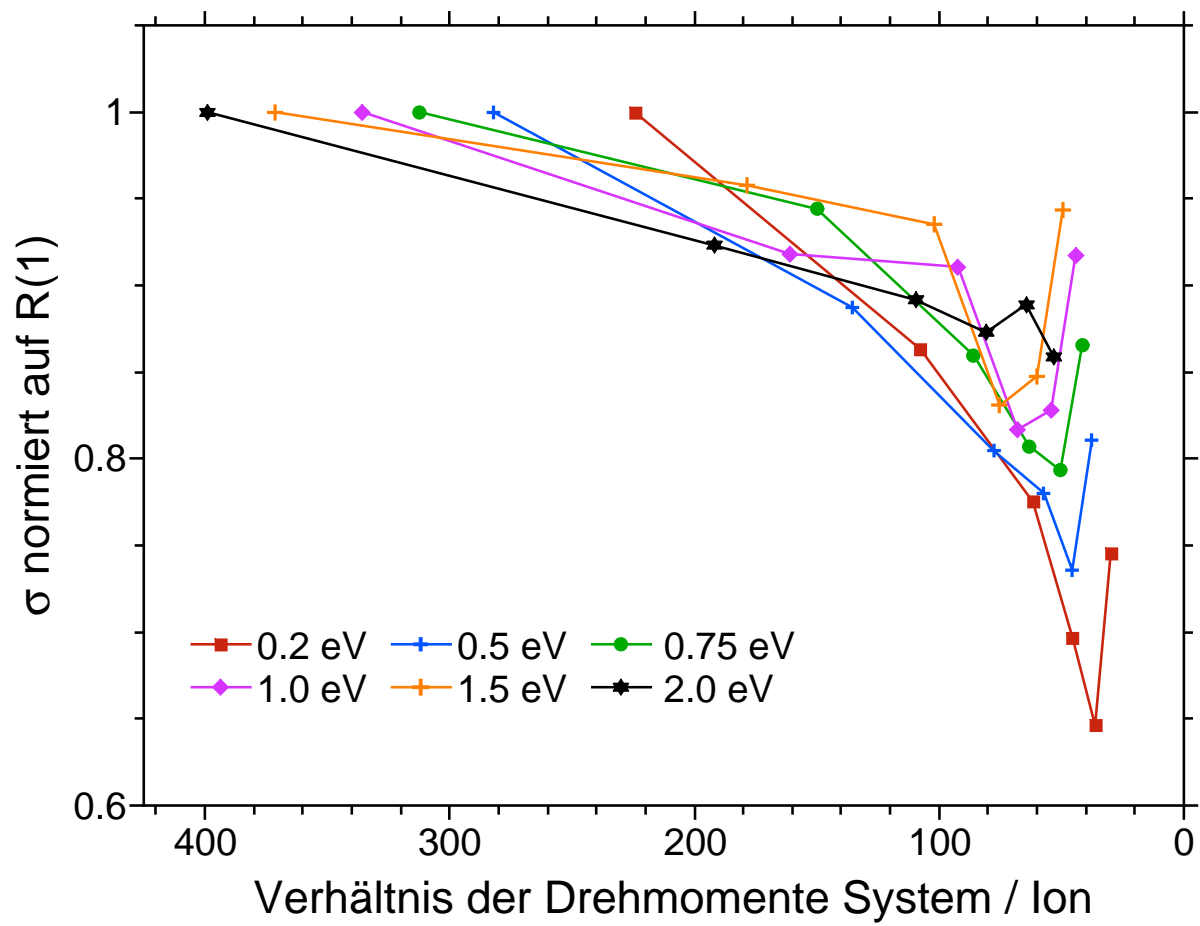
## Dehmomente und Anzahl der Rotation bei der Annäherung

**Tabelle 9.5:** Drehmomente in  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für  $\text{HCl}^+$  und  $\text{DCI}^+$ .

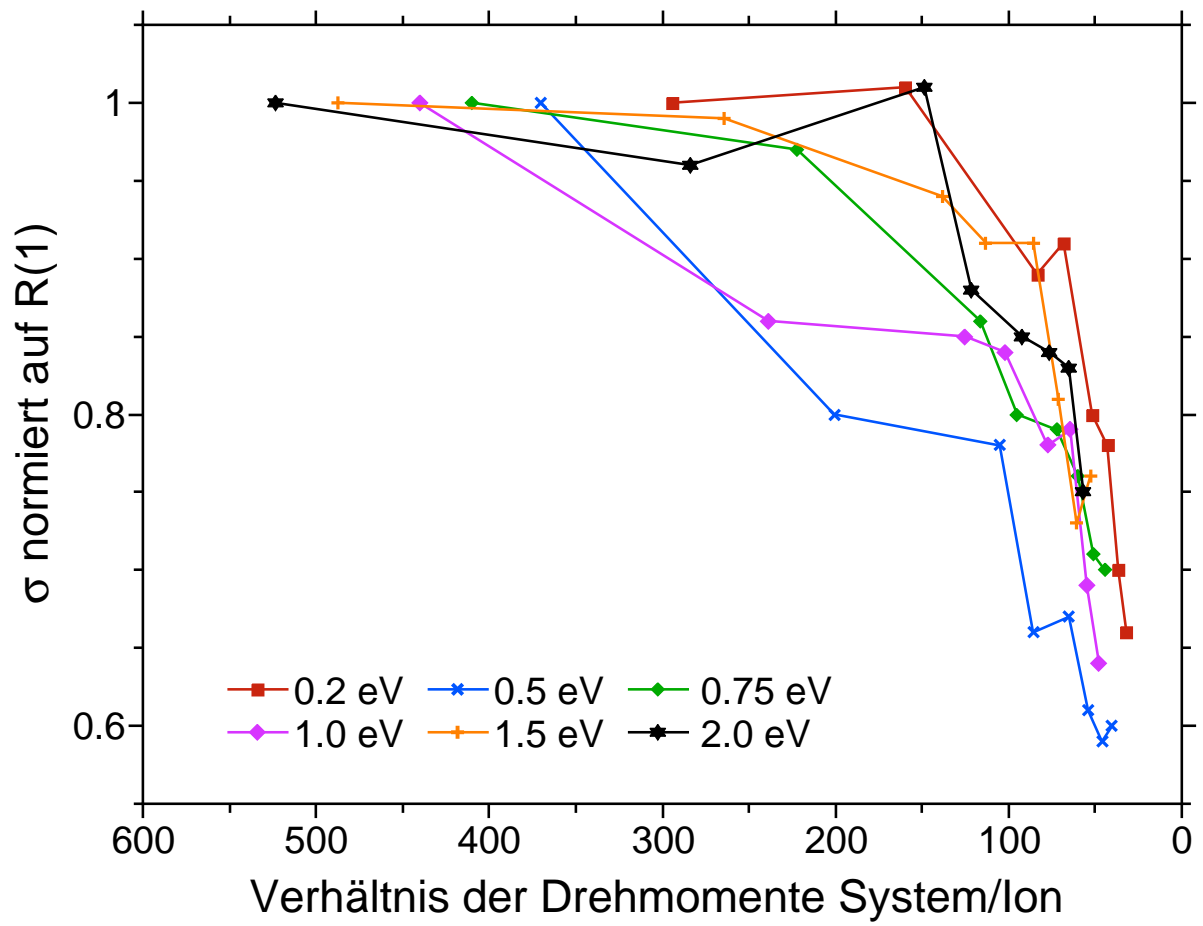
	Pumplinie	$\text{HCl}^+$	$\text{DCI}^+$
R(1)		$4.463 \cdot 10^{-35}$	$5.020 \cdot 10^{-35}$
R(2)		$1.529 \cdot 10^{-34}$	$1.351 \cdot 10^{-34}$
R(3)		$3.060 \cdot 10^{-34}$	$3.034 \cdot 10^{-34}$
R(4)		$4.225 \cdot 10^{-34}$	$3.875 \cdot 10^{-34}$
R(5)		$5.340 \cdot 10^{-34}$	$5.245 \cdot 10^{-34}$
R(6)		$6.665 \cdot 10^{-34}$	$6.405 \cdot 10^{-34}$
R(7)		-	$7.606 \cdot 10^{-34}$
R(8)		-	$8.807 \cdot 10^{-34}$

**Tabelle 9.6:** Drehmomente in  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  für alle drei Reaktionssysteme.

$E_{cm} / \text{eV}$	$\text{HCl}^+ + \text{HCl}$	$\text{DCI}^+ + \text{HCl}$	$E_{cm} / \text{eV}$	$\text{HCl}^+ + \text{H}_2$
0.2	$1.957 \cdot 10^{-32}$	$1.970 \cdot 10^{-32}$	0.063	$4.725 \cdot 10^{-33}$
0.5	$2.461 \cdot 10^{-32}$	$2.477 \cdot 10^{-32}$	0.262	$6.748 \cdot 10^{-33}$
0.75	$2.723 \cdot 10^{-32}$	$2.741 \cdot 10^{-32}$	0.745	$8.763 \cdot 10^{-33}$
1.0	$2.926 \cdot 10^{-32}$	$2.946 \cdot 10^{-32}$		
1.5	$3.238 \cdot 10^{-32}$	$3.260 \cdot 10^{-32}$		
2.0	$3.480 \cdot 10^{-32}$	$5.503 \cdot 10^{-32}$		

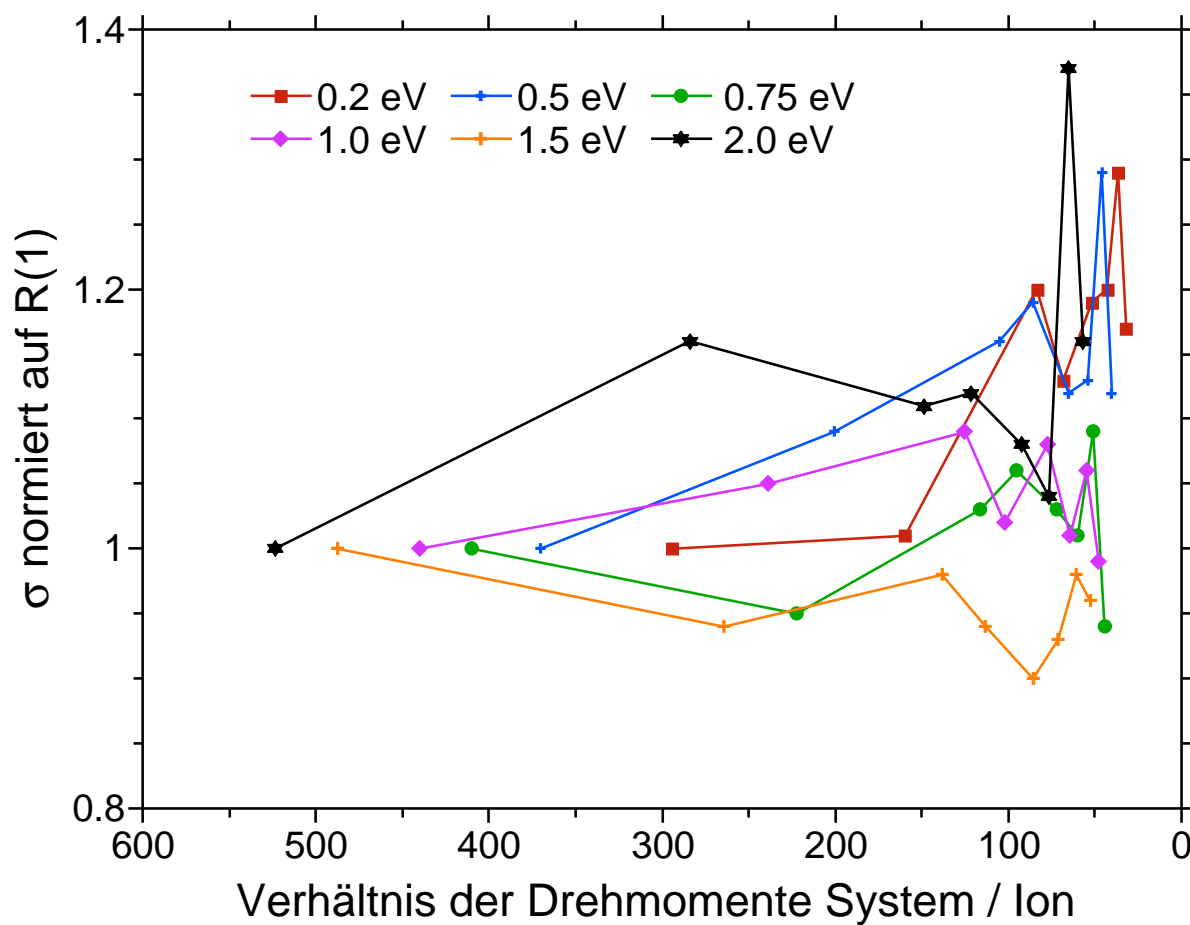


**Abbildung 9.1:** Darstellung der Massenscans auf R(1) normierten Wirkungsquerschnitte gegen das Verhältnis aus Drehimpuls des Ions zu dem Drehimpuls des Gesamtsystems.



**Abbildung 9.2:** Darstellung der Massenscans auf R(1) normierten Wirkungsquerschnitte gegen das Verhältnis aus Drehimpuls des Ions zu dem Drehimpuls des Gesamtsystems.





**Abbildung 9.3:** Darstellung der Massenscans auf R(1) normierten Wirkungsquerschnitte gegen das Verhältnis aus Drehimpuls des Ions zu dem Drehimpuls des Gesamtsystems.

**Tabelle 9.7:** Anzahl der Umdrehungen des  $\text{HCl}^+$  für die PT-Reaktion.

Pumplinie - $E_{cm}$ / eV	0.2	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
R(1)	0.47	0.30	0.24	0.21	0.17	0.15
R(2)	1.70	1.08	0.88	0.76	0.62	0.54
R(3)	3.72	2.36	1.92	1.67	1.36	1.18
R(4)	5.38	3.40	2.78	2.41	1.97	1.70
R(5)	6.98	4.41	3.60	3.12	2.55	2.21
R(6)	8.67	5.48	4.47	3.88	3.16	2.74

**Tabelle 9.8:** Anzahl der Umdrehungen des  $\text{DCI}^+$  für die CT- und DT-Reaktion.

Pumplinie - $E_{cm}$ / eV	0.2	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
R(1)	0.28	0.18	0.15	0.13	0.10	0.09
R(2)	0.79	0.50	0.41	0.35	0.29	0.25
R(3)	1.94	1.22	1.00	0.86	0.71	0.61
R(4)	2.56	1.61	1.32	1.14	0.93	0.81
R(5)	3.57	2.26	1.84	1.59	1.30	1.13
R(6)	4.33	2.74	2.23	1.93	1.58	1.37
R(7)	5.17	3.26	2.66	2.31	1.88	1.63
R(8)	6.01	3.80	3.10	2.68	2.19	1.90

**Tabelle 9.9:** Anzahl der Umdrehungen des  $\text{HCl}^+$  für die HA-Reaktion.

	Pumplinie - $E_{cm}$ / eV	0.063	0.262	0.745
R(1)		0.28	0.18	0.15
R(2)		0.81	0.51	0.42
R(3)		1.97	1.25	1.02
R(4)		2.60	1.64	1.34
R(5)		3.63	2.30	1.87

## Geometrien und Energien aus den quantenmechanischen Rechnungen

### Geometrien

**Tabelle 9.10:** Geometrieparameter auf UMP2/def2-tzvpp, Bindungslängen in  $\text{\AA}^2$  und Winkel in  $^\circ$ .

Spezies 1 - 2 - 3 - 4	Bindungslänge / $\text{\AA}^2$			Winkel / $^\circ$		Diederwinkel / $^\circ$ 1 - 2 - 3 - 4
	1 - 2	2 - 3	3 - 4	1 - 2 - 3	2 - 3 - 4	
<i>HCl</i>	1.270	-	-	-	-	-
<i>HCl</i> <sup>+</sup>	1.309	-	-	-	-	-
<i>HH</i>		-	-	-	-	-
<i>HHCl</i> <sup>+</sup>	1.300	1.300	-	42.922	-	-
<i>HHH</i> <sup>+</sup>	0.870	0.871	-	59.994	-	-
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	1.290	2.897	1.290	97.333	61.222	-80.465
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	1.284	1.977	1.340	99.414	124.010	-95.273
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	1.292	1.430	1.752	94.942	178.273	180.0
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	0.791	2.386	1.299	80.448	59.338	-84.274
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	0.745	2.122	1.308	79.898	109.690	-93.655
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	0.752	1.535	1.358	75.814	165.620	-170.378
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (int1)	1.298	2.054	0.792	87.723	78.895	-89.542
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (ts)	1.298	2.478	1.298	66.972	61.324	-69.808
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (int2)	1.298	1.345	1.430	93.862	177.125	-64.893

**Tabelle 9.11:** Geometrieparameter auf CCSD/def2-tzvpp, Bindungslängen in  $\text{\AA}^2$  und Winkel in  $^\circ$ .

Spezies 1 - 2 - 3 - 4	Bindungslänge / $\text{\AA}^2$			Winkel / $^\circ$		Diederwinkel / $^\circ$ 1 - 2 - 3 - 4
	1 - 2	2 - 3	3 - 4	1 - 2 - 3	2 - 3 - 4	
<i>HCl</i>	1.272	-	-	-	-	-
<i>HCl</i> <sup>+</sup>	1.311	-	-	-	-	-
<i>HHCl</i> <sup>+</sup>	1.301	1.301	-	42.718	-	-
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	1.291	2.919	1.291	97.419	61.148	-80.189
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (ts)				nicht optimierbar mit Gaussian		
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	1.294	1.392	1.851	94.325	178.241	180.0

**Tabelle 9.12:** Geometrieparameter auf CCSD/aug-cc-pVTZ, Bindungslängen in Å<sup>2</sup> und Winkel in ° - \*CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Spezies 1 - 2 - 3 - 4	Bindungslänge / Å <sup>2</sup>			Winkel / °		Diederwinkel / ° 1 - 2 - 3 - 4
	1 - 2	2 - 3	3 - 4	1 - 2 - 3	2 - 3 - 4	
HCl <sup>+</sup>	1.315	-	-	-	-	-
HH	0.743	-	-	-	-	-
HHCl <sup>+</sup>	1.919	1.306	-	42.715	-	-
HHH <sup>+</sup>	0.874	0.875	-	59.949	-	-
HHHCl <sup>+</sup> (int1)	0.798	2.386	1.299	80.448	59.338	-84.274
HHHCl <sup>+</sup> (ts)	nicht optimierbar mit Gaussian					
HHHCl <sup>+</sup> (ts)*	0.763	1.857	1.339	78.151	127.597	-99.152
HHHCl <sup>+</sup> (int2)	0.752	1.535	1.358	75.814	165.620	-170.378
HClHH <sup>+</sup> (int1)	1.298	2.054	0.792	87.723	78.895	-89.542
HClHH <sup>+</sup> (ts)	nicht optimierbar mit Gaussian					
HClHH <sup>+</sup> (int2)	1.303	1.355	1.443	94.605	178.102	-86.130

## Energien

**Tabelle 9.13:** Energien in a.u. auf UMP2/def2-tzvp.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch}} + \text{ZPVE}$
HCl	-460.30270	$7.00 \cdot 10^{-3}$	-460.31356	-460.29570
HCl <sup>+</sup>	-459.83973	$6.26 \cdot 10^{-3}$	-459.84976	-459.83119
DCl	-460.30270	$5.02 \cdot 10^{-3}$	-460.31621	-460.29768
DCl <sup>+</sup>	-459.83973	$4.49 \cdot 10^{-3}$	-459.85220	-459.83296
HH	-1.16465	$1.03 \cdot 10^{-2}$	-1.16582	-1.15435
HHCl <sup>+</sup>	-460.52338	$1.56 \cdot 10^{-2}$	-460.52803	-460.50779
HDCl <sup>+</sup>	-460.52338	$1.34 \cdot 10^{-2}$	-460.53074	-460.50997
HHH <sup>+</sup>	-1.33367	$2.08 \cdot 10^{-2}$	-1.32754	-1.31292
Cl	-459.63724	-	-459.65098	-459.63530
Cl <sup>+</sup>	-459.16965	-	-459.18408	-459.16802
HClHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.19761	$1.66 \cdot 10^{-2}$	-920.20431	-920.17755
HClHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.16670	$1.43 \cdot 10^{-2}$	-920.17673	-920.15010
HClHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.18156	$1.53 \cdot 10^{-2}$	-920.19066	-920.16418
DClHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.19761	$1.43 \cdot 10^{-2}$	-920.20696	-920.17980
DClHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.16670	$1.21 \cdot 10^{-2}$	-920.17938	-920.15232
DClHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.18156	$1.30 \cdot 10^{-2}$	-920.19337	-920.16644
HClDCl <sup>+</sup> (int1)	-920.19761	$1.43 \cdot 10^{-2}$	-920.20696	-920.17980
HClDCl <sup>+</sup> (ts)	-920.16670	$1.26 \cdot 10^{-2}$	-920.17864	-920.15178
HClDCl <sup>+</sup> (int2)	-920.18156	$1.34 \cdot 10^{-2}$	-920.19271	-920.16608
HHHCl <sup>+</sup> (int1)	-461.01599	$1.90 \cdot 10^{-2}$	-461.01993	-460.99698
HHHCl <sup>+</sup> (ts)	-461.00661	$1.87 \cdot 10^{-2}$	-461.01121	-460.98792
HHHCl <sup>+</sup> (int2)	-461.01209	$2.01 \cdot 10^{-2}$	-461.01421	-460.99197
HClHH <sup>+</sup> (int1)	-461.01599	$1.90 \cdot 10^{-2}$	-461.01997	-460.99700
HClHH <sup>+</sup> (ts)	-461.01594	$1.83 \cdot 10^{-2}$	-461.02009	-460.99760
HClHH <sup>+</sup> (int2)	-461.02810	$1.74 \cdot 10^{-2}$	-461.03348	-461.01072

**Tabelle 9.14:** Energien in a.u. auf CCSD/def2-tzvpp.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch}} + \text{ZPVE}$
<i>HCl</i>	-460.31590	$6.91 \cdot 10^{-3}$	-460.33430	-460.31644
<i>HCl</i> <sup>+</sup>	-459.85667	$6.21 \cdot 10^{-3}$	-459.87563	-459.85706
<i>HHCl</i> <sup>+</sup>	-460.53903	$1.56 \cdot 10^{-2}$	-460.55159	-460.53135
<i>Cl</i>	-459.65283	-	-459.67456	-459.65888
<i>Cl</i> <sup>+</sup>	-459.18764	-	-459.20908	-459.19302
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	-920.21931	$1.65 \cdot 10^{-2}$	-920.24575	-920.21896
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	-920.19020	$1.42 \cdot 10^{-2}$	-920.22256	-920.19593
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	-920.20842	$1.58 \cdot 10^{-2}$	-920.23413	-920.20748

**Tabelle 9.15:** Energien in a.u. auf CCSD/aug-cc-pVTZ.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch}} + \text{ZPVE}$
<i>HCl</i>	-460.32709	$6.87 \cdot 10^{-3}$	-460.34573	-460.32786
<i>HCl</i> <sup>+</sup>	-459.86580	$6.16 \cdot 10^{-3}$	-459.88478	-459.86619
<i>HH</i>	-1.17192	$1.00 \cdot 10^{-2}$	-1.17410	-1.16261
<i>HHCl</i> <sup>+</sup>	-460.54804	$1.55 \cdot 10^{-2}$	-460.56074	-460.54049
<i>HHH</i> <sup>+</sup>	-1.34100	$2.04 \cdot 10^{-2}$	-1.33596	-1.32133
<i>H</i>	-0.49982	-	-0.51048	-0.49982
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	-461.04941	$1.90 \cdot 10^{-2}$	-461.06200	-461.03913
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	-461.04274	$1.78 \cdot 10^{-2}$	-461.05548	-461.03252
<i>HHHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	-461.04699	$1.97 \cdot 10^{-2}$	-461.05719	-461.03491
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (int1)	-461.04941	$1.90 \cdot 10^{-2}$	-461.06199	-461.03912
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (ts)	-461.04872	$1.85 \cdot 10^{-2}$	-461.06155	-461.03906
<i>HClHH</i> <sup>+</sup> (int2)	-461.05329	$1.69 \cdot 10^{-2}$	-461.06737	-461.04462

**Tabelle 9.16:** Energien in a.u. auf CCSD(T)/def2-tzvpp//CCSD/def2-tzvpp.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch}} + \text{ZPVE}$
<i>HCl</i>	-460.32335	$6.90 \cdot 10^{-3}$	-460.34223	-460.32436
<i>HCl</i> <sup>+</sup>	-459.86326	$6.20 \cdot 10^{-3}$	-459.88162	-459.86304
<i>DCl</i>	-460.32335	$4.95 \cdot 10^{-3}$	-460.34484	-460.32631
<i>DCl</i> <sup>+</sup>	-459.86326	$4.45 \cdot 10^{-3}$	-459.88404	-459.86479
<i>HHCl</i> <sup>+</sup>	-460.54691	$1.55 \cdot 10^{-2}$	-460.55954	-460.53930
<i>HDCl</i> <sup>+</sup>	-460.54691	$1.33 \cdot 10^{-2}$	-460.56224	-460.54146
<i>Cl</i>	-459.65888	-	-459.68032	-459.66465
<i>Cl</i> <sup>+</sup>	-459.19302	-	-459.21348	-459.19742
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	-920.23533	$1.62 \cdot 10^{-2}$	-920.26321	-920.23623
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	-920.22724	$1.40 \cdot 10^{-2}$	-920.23999	-920.21327
<i>HClHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	-920.22326	$1.57 \cdot 10^{-2}$	-920.24966	-920.22300
<i>DClHCl</i> <sup>+</sup> (int1)	-920.23533	$1.40 \cdot 10^{-2}$	-920.26589	-920.23844
<i>DClHCl</i> <sup>+</sup> (ts)	-920.22724	$1.19 \cdot 10^{-2}$	-920.24260	-920.21542
<i>DClHCl</i> <sup>+</sup> (int2)	-920.22326	$1.35 \cdot 10^{-2}$	-920.25235	-920.22524
<i>HClDCI</i> <sup>+</sup> (int1)	-920.23533	$1.40 \cdot 10^{-2}$	-920.26584	-920.23843
<i>HClDCI</i> <sup>+</sup> (ts)	-920.22724	$1.23 \cdot 10^{-2}$	-920.24194	-920.21495
<i>HClDCI</i> <sup>+</sup> (int2)	-920.22326	$1.36 \cdot 10^{-2}$	-920.25187	-920.22505

**Tabelle 9.17:** Energien in a.u. auf CCSD(T)/cc-pVTZ//CCSD/def2-tzvpp.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch+ZPVE}}$
HCl	-460.33720	$6.94 \cdot 10^{-3}$	-460.34813	-460.33026
HCl <sup>+</sup>	-459.87533	$6.17 \cdot 10^{-3}$	-459.88775	-459.86916
DCl	-460.33721	$4.93 \cdot 10^{-3}$	-460.35083	-460.33229
DCl <sup>+</sup>	-459.87533	$4.42 \cdot 10^{-3}$	-459.89016	-459.87091
HHCl <sup>+</sup>	-460.55979	$1.56 \cdot 10^{-2}$	-460.56448	-460.54424
HDCl <sup>+</sup>	-460.55979	$1.34 \cdot 10^{-2}$	-460.56719	-460.54641
Cl	-459.67181	-	-459.68749	-459.67181
Cl <sup>+</sup>	-459.20478	-	-459.22084	-459.20478
HClHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.26386	$1.61 \cdot 10^{-2}$	-920.27488	-920.24787
HClHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.23928	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-920.25225	-920.22541
HClHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.25092	$1.55 \cdot 10^{-2}$	-920.26205	-920.23539
DCIHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.26386	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-920.27755	-920.25007
DCIHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.23928	$1.18 \cdot 10^{-2}$	-920.25486	-920.22754
DCIHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.25092	$1.33 \cdot 10^{-2}$	-920.26473	-920.23763
HCIDCl <sup>+</sup> (int1)	-920.26386	$1.40 \cdot 10^{-2}$	-920.27750	-920.25006
HCIDCl <sup>+</sup> (ts)	-920.23928	$1.22 \cdot 10^{-2}$	-920.25426	-920.22710
HCIDCl <sup>+</sup> (int2)	-920.25092	$1.35 \cdot 10^{-2}$	-920.26423	-920.23741

**Tabelle 9.18:** Energien in a.u. auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/def2-tzvpp bzw. CCSD/aug-cc-pVTZ (siehe Geometrien) - \*CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Spezies	$E_{\text{elektronisch}}$	ZPVE / Atom	$E_{\text{thermisch}}$	$E_{\text{elektronisch+ZPVE}}$
HCl	-460.34321	$6.94 \cdot 10^{-3}$	-460.35414	-460.33627
HCl <sup>+</sup>	-459.87842	$6.17 \cdot 10^{-3}$	-459.89083	-459.87225
DCl	-460.34324	$4.93 \cdot 10^{-3}$	-460.35684	-460.33830
DCl <sup>+</sup>	-459.87842	$4.43 \cdot 10^{-3}$	-459.89324	-459.87399
HH	-1.17234	$1.01 \cdot 10^{-2}$	-1.17377	-1.16229
HHCl <sup>+</sup>	-460.56401	$1.56 \cdot 10^{-2}$	-460.56870	-460.54846
HDCl <sup>+</sup>	-460.56401	$1.34 \cdot 10^{-2}$	-460.57141	-460.55063
HHH <sup>+</sup>	-1.34174	$2.04 \cdot 10^{-2}$	-1.33596	-1.32133
H <sup>+</sup>	-0.49982	-	-0.51048	-0.49982
Cl	-459.67622	-	-459.69189	-459.67622
Cl <sup>+</sup>	-459.20669	-	-459.22275	-459.20669
HClHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.27515	$1.61 \cdot 10^{-2}$	-920.28637	-920.25924
HClHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.25007	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-920.26314	-920.23625
HClHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.26081	$1.55 \cdot 10^{-2}$	-920.27199	-920.24532
DCIHCl <sup>+</sup> (int1)	-920.27515	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-920.28911	-920.26145
DCIHCl <sup>+</sup> (ts)	-920.25007	$1.18 \cdot 10^{-2}$	-920.26575	-920.23837
DCIHCl <sup>+</sup> (int2)	-920.26081	$1.33 \cdot 10^{-2}$	-920.27468	-920.24755
HCIDCl <sup>+</sup> (int1)	-920.27515	$1.39 \cdot 10^{-2}$	-920.28902	-920.26143
HCIDCl <sup>+</sup> (ts)	-920.25007	$1.22 \cdot 10^{-2}$	-920.26518	-920.23794
HCIDCl <sup>+</sup> (int2)	-920.26081	$1.35 \cdot 10^{-2}$	-920.27417	-920.24733
HHHCl <sup>+</sup> (int1)	-461.06585	$1.87 \cdot 10^{-2}$	-461.07013	-461.04716
HHHCl <sup>+</sup> (ts)	-461.05655	$1.76 \cdot 10^{-2}$	-461.06211	-461.03908
HHHCl <sup>+</sup> (ts)*	-461.05724	$1.89 \cdot 10^{-2}$	-461.06094	-461.03828
HHHCl <sup>+</sup> (int2)	-461.06140	$1.97 \cdot 10^{-2}$	-461.06398	-461.04175
HClHH <sup>+</sup> (int1)	-461.06585	$1.87 \cdot 10^{-2}$	-461.07013	-461.04716
HClHH <sup>+</sup> (ts)	-461.06558	$1.82 \cdot 10^{-2}$	-461.06993	-461.04735
HClHH <sup>+</sup> (int2)	-461.07007	$1.67 \cdot 10^{-2}$	-461.07613	-461.05336

## Fitparameter

**Tabelle 9.19:** Fitparameter für das Modell mit der mittleren Rotationsenergie als Argument und einer unterschiedlichen Parameterkonfiguration für die PT- und DT-Reaktion.

Parameter	einzeln		b, c unterschiedlich		b, c, d unterschiedlich	
	PT	DT	PT	DT	PT	DT
a	7.415	26.437	23.437		25.835	
b	-0.030	-0.050	-0.051	-0.034	-0.030	-0.048
c	$-2.806 \cdot 10^{-5}$	$-4.337 \cdot 10^{-4}$	$-1.7 \cdot 10^{-4}$	$-1.976 \cdot 10^{-4}$	$-4.77 \cdot 10^{-5}$	$-4.173 \cdot 10^{-4}$
d	$-6.642 \cdot 10^{-5}$	$-2.696 \cdot 10^{-4}$	$-1.35 \cdot 10^{-4}$		$-3.532 \cdot 10^{-5}$	$-2.66 \cdot 10^{-4}$
e	0.085	-0.109	-0.104		-0.104	
f	-1.569	-2.166	-2.1		-2.159	
g	-	-	-		-	
$R^2$	3.254	7.208	13.754	9.005	4.351	7.239
$\Sigma R^2$	10.462		22.759		11.59	

**Tabelle 9.20:** Fitparameter für das Modell mit der Rotationsgeschwindigkeit als Argument und einer unterschiedlichen Parameterkonfiguration für die PT- und DT-Reaktion.

Parameter	einzeln		einzeln		a unterschiedlich	
	PT	DT	PT	DT	PT	DT
a	4.264	3.375	6.96	$-6.277 \cdot 10^6$	25.596	20.704
b	-16.034	-12.498	-13.629	-75.938	-23.627	
c	-0.804	-1.004	-37.17	-8.166	-17.768	
d	-0.753	-0.768	0.112	-0.072	-0.098	
e	-	-	-1.528	-6.191	-2.121	
$R^2$	14.068	16.909	8.193	8.348	9.259	9.469
$\Sigma R^2$	30.977		16.541		18.728	

**Tabelle 9.21:** Fitparameter für beide Modelle für die HA-Reaktion.

	$E_{rot}$ basierend	$\omega$ basierend
a	$1.998 \cdot 10^{-5}$	$2.278 \cdot 10^{-8}$
b	-0.029	7.845
c	$5.983 \cdot 10^{-5}$	-9.348
d	$-7.181 \cdot 10^{-5}$	$-2.754 \cdot 10^{-2}$
e	-0.041	-0.145
f	-0.141	-11.23
g	-7.610	-
$R^2$	363.645	280.216

**Tabelle 9.22:** Restfehlerquadratsummen je Stoßenergie für die HA-Reaktion.

$E_{cm}$	$E_{rot}$ basierend	$\omega$ basierend
0.063	320.834	225.635
0.262	11.079	12.771
0.745	31.733	41.809
$\Sigma$	363.645	280.216